

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**DETERMINACIÓN DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE
HIERRO, COBRE y ZINC EN QUITOSANA.**

TRABAJO DE DIPLOMA PRESENTADO POR:

Br. Erick Wilfredo Álvarez Barrantes

PARA OPTAR AL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

TUTOR

MSc. Martha Benavente Silva

Julio, 2007
Managua, Nicaragua

A mi Familia

AGRADECIMIENTO

A mi tutora, Lic. Martha Benavente por haber confiado en mí para desarrollar este trabajo y por su continua y cercana ayuda. También al proyecto UNI-SAREC que proporciono los fondos para que esta investigación se llevara a cabo.

A mi familia, en especial a mi madre, ya que sin su ayuda incondicional no hubiera logrado terminar mi carrera y este trabajo monográfico.

Al Ing. Marco Arévalo y los bachilleres Lilliam Morales, Carla Flores, Xochilt Barahona y Rosa Cerda por su apoyo de forma desinteresada.

A la empresa TRITON Minera por facilitar las condiciones necesarias durante mi estancia en sus instalaciones.

A mis hermanos y amigos Flavio Fernández y Ricardo Molina.

OPINIÓN DE CATEDRÁTICO GUÍA

El trabajo de diploma “Determinación de isothermas de adsorción Fe, Cu y Zn en quitosana”, desarrollado por el Br. Erick Álvarez, representa un aporte muy importante en la aplicación de polímeros naturales, tales como la quitosana, para el tratamiento de aguas residuales mineras.

En Nicaragua, el problema de contaminación antropogénica producida por la explotación minera de oro con cianuro, se ha venido acrecentando en los últimos años y este trabajo de investigación contribuye a atenuar este problema principalmente en los sectores que carecen de este vital líquido. Los resultados de este estudio podrán ser utilizados en sistemas de tratamiento de aguas residuales y naturales, con alto contenido de metales pesados, produciendo agua que pueda ser consumida por la población sin menoscabo de su salud.

Para la realización de este estudio e interpretación de los resultados experimentales, el Br. Álvarez demostró poseer los suficientes conocimientos en ingeniería química, destreza, iniciativa e independencia para resolver problemas de carácter práctico.

Con la presentación de este trabajo el Br. Álvarez ha demostrado ser merecedor del título de Ingeniero Químico, por cuanto solicito al honorable jurado le concedan el grado de aprobado.

Martha Benavente
Master en Ciencias de la Ingeniería
Mención Química

RESUMEN

Este trabajo se basó en la determinación de las isothermas de adsorción de Fe, Cu y Zn en quitosana, extraída a partir de caparazón de camarón a nivel de laboratorio. El procedimiento para la extracción de quitosana involucró la desproteinización y desmineralización de los caparazones para obtener quitina con un rendimiento del 24.54% y la desacetilación de éste producto para la obtención de la quitosana con un rendimiento del 35.39%. Así mismo, se le determinó al caparazón los porcentajes de proteínas (8.17%) y cenizas (33.65%). El grado de desacetilación de la quitosana fue de 59.03%.

En los experimentos de adsorción con quitosana, los factores a considerar fueron la concentración inicial, pH y tiempo de agitación, estudiándose la influencia del pH en la adsorción de Fe, Cu y Zn. Se determinó la máxima capacidad de adsorción para el Fe de 7.02 mg g⁻¹ a pH 4 y un tiempo de 60 minutos, para el Cu la máxima capacidad de adsorción de 74.07 mg g⁻¹ se obtuvo a pH 6 y un tiempo de 60 minutos. Para el Zn la máxima capacidad de adsorción de 64.94 mg g⁻¹ se dio a pH 4 y tiempo de 60 minutos. La capacidad de adsorción de los iones metálicos en la quitosana sigue la secuencia Cu>Zn>Fe.

Se obtuvieron las isothermas de adsorción del Fe, Cu y Zn con los datos experimentales, comparándolo con el modelo de Langmuir y Freundlich. Las isothermas de Fe y Cu, obtenidas a diferentes pH y tiempo de agitación, se ajustaron al modelo de Langmuir, por lo que se considera una adsorción por monocapas. En el caso del Zn solo las isothermas obtenidas a pH 6 y tiempo de 30 y 60 minutos se ajustaron al modelo de Langmuir. Mientras que, las isothermas de este ion metálico a pH 4 y 5, con 30 y 60 minutos se ajustan al modelo propuesto por Freundlich (adsorción por multicapa).

La caracterización físico-química de las colas cianuradas (descargue del efluente y en la pila de colas) reveló que solamente los Sólidos Suspendidos Totales están por encima de las normas recomendadas por MARENA con 1162 y 991 mg/L para la descarga y un punto de la pila respectivamente. En el caso de las especies metálicas, solo la concentración de Cu en el punto de descarga sobrepasa las normas establecidas con 5.36 mg/L.

La aplicación de la quitosana para la remoción de Fe, Cu y Zn de muestras de colas recolectadas mostró que se puede obtener una remoción del 100% para el Fe y entre 90-100% para el Cu. En el caso del Zn solo en la muestra # 2 de la descarga se obtuvo un bajo porcentaje de remoción (43.36%), obteniéndose un 100% en los demás puntos.

Así mismo, el estudio de desorción de Cu y Zn, mostró que se puede utilizar Sulfato de amonio 0.1N a pH 1, como eluyente; ya que se obtienen un porcentaje de desorción del 90 y 80% para estos iones metálicos respectivamente. Sin embargo, la quitosana regenerada no puede ser reutilizada ya que pierde sus propiedades como adsorbentes.

Con este trabajo se comprobó la alta capacidad de adsorción que tiene la quitosana como absorbente de iones metálicos, tanto en las soluciones preparadas a nivel del laboratorio como de muestras de colas cianuradas. Se recomienda la aplicación de la quitosana como material adsorbente en otros tipos de aguas de origen industrial.

TABLA DE CONTENIDO

<i>Contenido</i>	<i>Página</i>
DEDICATORIA	i
AGRADECIMIENTOS	ii
CARTA DEL CATEDRÁTICO GUÍA.....	iii
RESUMEN	iv
TABLA DE CONTENIDO	v
LISTA DE FIGURAS Y TABLAS	viii
I. INTRODUCCIÓN	1
II. OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo General.	3
2.2 Objetivos Específicos.	3
III. MARCO TEÓRICO	4
3.1 Descripción del proceso en la mina El Limón.....	4
3.2 Manejo ambiental de las colas cianuradas en la Mina EL Limón	4
3.3 Características de las colas auríferas.	5
3.3.1 Características Físicas.....	5
3.3.2 Características Químicas.	6
3.4 Remoción de Metales Pesados.	7
3.5 Consecuencia Ambiental.....	8
3.6 Quitosana	9
3.6.1 Quitina.	9
3.6.2 Obtención de Quitosana.	9
3.6.2.1 Desproteínización y Blanqueo.....	10
3.6.2.2 Desmineralización.	11
3.6.2.3 Desacetilación.....	12
3.6.3 Caracterización Fisicoquímica de la Quitosana.....	13
3.6.3.1 Reacciones de la Quitosana.	14
3.6.4 Aplicación de la Quitosana.....	14
3.7 Adsorción.	15
3.7.1 Adsorción Gas- Sólido.	15
3.7.2 Adsorción Líquido-Sólido.	16
3.7.3 Tipos de Adsorción.....	16
3.7.3.1 Adsorción Física.....	16

3.7.3.2 Adsorción Química.....	17
3.7.4 Isotermas de Adsorción.	17
3.7.4.1 Isotermas de Freundlich.	17
3.7.4.2 Isotermas de Langmuir	18
3.7.4.3 Aplicación de Isotermas de Adsorción.....	18
3.8 Diseño Experimental.	19
3.9 Diseño Multifactorial.....	19
IV. METODOLOGÍA.	21
4.1 Material.....	21
4.1.1 Obtención de la Muestra.....	21
4.1.2 Material de adsorción	21
4.2 Equipos Experimentales.	21
4.2.1 Shaker o Agitador Rotatorio.....	21
4.2.2 Espectrofotómetro de Absorción Atómica.	22
4.3 Método.....	22
4.3.1 Obtención de Quitosana.	22
4.3.1.1 Desproteínización y Blanqueo.....	23
4.3.1.2 Desmineralización.	23
4.3.1.3 Desacetilación.....	23
4.3.1.4 Determinación de proteínas en los caparazones.....	24
4.3.1.5 Determinación de cenizas.....	24
4.3.2 Influencia del pH en el proceso de adsorción de Fe(III), Cu(II) y Zn con quitosana.....	25
4.3.2.1 Diseño Experimental.	25
4.3.2.2 Experimentos de Adsorción.	26
4.3.3 Isotermas de Adsorción.....	27
4.3.3.1 Isoterma de Freundlich.	27
4.3.3.2 Isoterma de Langmuir.....	27
4.3.4 Caracterización Fisicoquímicas de las Colas Cianuradas.....	28
4.3.5 Remoción de Fe, Cu y Zn en muestras de Relave Cianurado con Quitosana ..	28
V. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.	29
5.1 Obtención de la Quitosana.....	29
5.1.1 Porcentaje de Quitosana y Quitina.	29
5.1.1.1 Determinación del Grado de Desacetilación de la Quitosana	29
5.1.2 Porcentaje de proteínas y cenizas.	31
5.2 Influencia del pH en el proceso de adsorción de Fe(III), Cu(II) y Zn(II) con quitosana.....	31

5.2.1 Influencia del pH en la adsorción de Cu(II).	32
5.2.2 Influencia del pH en la adsorción de Zn.....	33
5.3 Isotermas de adsorción de Fe(III), Cu(II) y Zn(II) con quitosana.	34
5.4 Caracterización Físico-Química de las soluciones de las colas cianuradas de la Mina El Limón.	39
5.4.1 Caracterización Física.	39
5.4.1.1 pH, Temperatura y Potencial Redox.....	39
5.4.1.2 Sólidos Suspendidos Totales (SST).....	39
5.4.2 Caracterización Química.	39
5.5 Remoción de Fe, Cu y Zn de soluciones de colas cianuradas de la Mina El Limón con Quitosana.	41
5.6 Desorción de Cu y Zn de la quitosana.	42
VI. CONCLUSIONES.	44
VII. RECOMENDACIONES	45
VIII. NOMENCLATURA.....	46
IX. BIBLIOGRAFÍA.....	47
APÉNDICE	48

LISTA DE FIGURAS Y TABLAS

<i>Figura</i>		<i>Página</i>
3.1	Estructura química de la Quitosana.	9
3.2	Estructura química de la Quitina.	10
3.3	Estructura del Quitina y Quitosana.	14
4.1	Descargue de colas cianuradas y pila de colas Santa Rosa.	21
4.2	Shaker o Agitadores Rotatorio.	22
4.3	Equipo de Adsorción Atómica.	22
4.4	Lavado de la quitosana	24
4.5	Experimentos de adsorción de hierro, cobre y zinc respectivamente.	26
5.1	Espectros IR de la quitosana producida.	30
5.2	Efecto del pH en la adsorción de Cu a diferentes tiempos de agitación.	32
5.3	Efecto del pH en la adsorción de Zn a diferentes tiempos de agitación.	33
5.4	Isotermas de adsorción de Fe.	35
5.5	Isotermas de adsorción de Cu a distintos pH y tiempos de agitación.	36
5.6	Isotermas de adsorción de Zn a distintos pH y tiempos de agitación.	38
5.7	Desorción de Cu y Zn contenida en la quitosana.	43
5.8	Espectros IR de la quitosana regenerada y de la quitosana libre.	43

<i>Tabla</i>		<i>Página</i>
3.1	Concentración de metales en las colas cianuradas de la mina El Limón con diferentes años de antigüedad.	6
3.2	Caracterización de muestras líquidas de relave cianurados de la pila de colas 2000/2001 de la mina El Limón.	6
3.3	Límites de concentraciones de metales en el suelo, proveniente de las industrias mineras de Nicaragua.	7
3.4	Condiciones de desproteinización química de materia prima de diferentes origen biológico.	11
3.5	Condiciones de desmineralización de materia prima de diferentes origen biológico.	12
3.6	Condiciones de desmineralización de materia prima de diferentes origen biológico.	13
3.7	Adsorción de Ácido Acético por Carbón Animal a 25°C.	17
4.1	Condiciones de experimentos para el Fe.	25
4.2	Condiciones de experimentos para el Cu.	25
4.3	Condiciones de experimentos para el Zn.	26
4.4	Descripción de métodos.	28
5.1	Resultado del porcentaje de quitina y quitosana.	29
5.2	Resultado del porcentaje de proteínas y cenizas en muestras de caparazón de camarón.	31
5.3	Constantes aproximadas y el coeficiente de correlación de Langmuir y Freundlich para los datos experimentales.	35
5.4	Resultados de las propiedades determinadas in Situ.	39
5.5	Caracterización química de las colas cianuradas de la Mina el Limón.	40
5.6	Resultados de análisis de Fe, Cu y Zn de las colas cianuradas con quitosana.	42

I. INTRODUCCIÓN

Nicaragua es un país con una tradición minera muy extensa que data desde el siglo XVI y se ha concentrado primordialmente en la extracción de oro y plata (Tritón Minera S.A., 1998). Actualmente existen en Nicaragua las plantas mineras: Tritón Minera (El Limón, León), HEMCONIC (Bonanza), DESMINIC (Chontales) y otros; siendo las mas importantes a nivel nacional Tritón Minera S.A. y HEMCONIC (MIFIC, 2003).

La mina El Limón ubicada en León, aproximadamente a 130Km al noroeste de Managua, comenzó a operar aproximadamente en 1870, procesando actualmente 1,200 toneladas métricas de mineral diariamente, con una ley promedio de oro de 5.8g/ton. El proceso que se utiliza para la extracción del metal precioso es el método de Cianuración, obteniéndose, al final del proceso, una cantidad aproximada de residuo de 2,700m³ al día. Estos residuos conocidos con el nombre de colas tienen un porcentaje de sólidos de 36 – 40%, altas concentraciones de cianuros y cantidades menores de metales preciosos que no son recuperados, así como metales pesados. Estas colas se almacenan en una presa con capacidad de 1,300,000m³

La explotación de estos recursos, puede repercutir negativamente sobre el medio ambiente y en la salud de los pobladores, principalmente en las áreas cercanas donde se realiza la actividad minera. Una gran preocupación, en cuanto al manejo de las colas, es la contaminación por metales pesados, de las aguas subterráneas y el impacto que puedan tener en el agua de pozos y fuentes de aguas superficiales (Lighthall et al, 1987).

Una técnica alternativa para la remoción de metales es la utilización de quitosana. La quitosana es un derivado de la quitina que se presenta naturalmente en las paredes de algunos hongos. Sus características principales son la de inocuidad a la salud humana, ser el único polielectrolito catiónico natural, poder filmogénico y biodegradable. La quitosana y sus derivados presentan, en la actualidad, numerosas aplicaciones en distintas áreas, principalmente en medicina, farmacia, tratamiento de aguas y efluentes, cosmética y medio ambiente (Agulló, 2004).

Actualmente la empresa minera TRITON S.A., que posee la concesión de la mina El Limón, por recomendaciones de las auditorias y las condiciones identificadas por la nueva Superintendencia Ambiental, trabaja en proyectos para restaurar las áreas afectadas por operaciones mineras pasadas (antiguos depósitos de colas, botaderos del Tajo Norte, los Tajo de La Tigra y Santa Pancha). Estos proyectos involucran la realización de ensayos de cultivos de diferentes especies vegetales en las pilas de colas y un hidrosembador para el control de erosión (Tritón Minera S.A., 1998). Así mismo, para disminuir los impactos negativos sobre el medio ambiente, la empresa minera construyó la presa Santa Rosa donde diariamente se depositan las colas cianuradas.

Atendiendo a la gestión ambiental que impulsa la empresa Tritón Minera, con este trabajo monográfico se pretende investigar la capacidad de fijación de la quitosana por metales pesados y utilizar esta información para su aplicación en la remoción de metales tales como Fe, Cu y Zn, de las soluciones líquidas proveniente de las colas cianuradas. La recopilación de datos experimentales ayudara a ampliar el conocimiento científico de las

colas y sus propiedades fisicoquímicas así como los posibles beneficios que tiene la quitosana. También la información obtenida servirá para promover la modernización y el desarrollo de la minería dentro de un contexto de protección ambiental.

La actividad minera dado que es un atractivo económico potencial ha generado en el país y principalmente en el medio ambiente un alto costo a causa de grandes volúmenes de desechos que se producen. Actualmente la minería esta dejando de ser una industria depredadora para convertirse en una propiedad activa, armónica y equilibrada con la naturaleza.

II. OBJETIVOS

2.1 Objetivo General.

Determinar las isotermas de adsorción de Fe(III), Cu(II) y Zn(II) en quitosana producida a nivel de laboratorio y la aplicación de éste bioadsorbente en la remoción de estos iones metálicos de las colas cianuradas.

2.2 Objetivos Específicos.

- Obtener la quitosana a nivel de laboratorio a partir de caparazón de camarón.
- Estudiar la influencia del pH en el proceso de adsorción de Fe(III), Cu(II) y Zn(II) con quitosana.
- Obtener las isotermas de adsorción de Fe(III), Cu(II) y Zn(II) con quitosana, utilizando las ecuaciones de Langmuir y Freundlich
- Realizar la caracterización físico-química de las soluciones de las colas cianuradas de la Mina El Limón
- Aplicar la quitosana para la remoción de Fe(III), Cu(II) y Zn(II) de aguas de colas cianuradas de la Mina El Limón.

III. MARCO TEÓRICO

3.1 Descripción del proceso en la mina El Limón.

El procesamiento del mineral de El Limón se hace difícil debido a la presencia de oro muy fino, el cual se encuentra diseminado por toda la ganga de sílice. La secuencia del proceso es: trituración primaria, molino semi autógeno(SAG), molienda secundaria en molino de bolas, ciclones, espesor, lixiviación por cianuración, absorción de oro del carbón en pulpa (CIP, por sus siglas en inglés), seguido de desprendimiento de oro del carbón, pasando por electro-deposición para la recuperación de oro.

La trituradora primaria opera en un circuito abierto y tritura un promedio de 1,010 toneladas métricas por día (tpd). El molino semi autógeno SAG (primario), opera en circuito cerrado con una trituradora cónica. Se usa una criba de 10mm para remover la roca de mayor tamaño que sale de la descarga del molino y la retorna al molino después de pasarla por la trituradora cónica. En este momento, el molino SAG es descargado con el 10 por ciento de bolas de 4 ½ pulgadas y consume aproximadamente 750hp de su capacidad total que es 800hp. El molino secundario es de bolas y opera en circuito cerrado, con ciclones de 10 pulgadas, teniendo una carga actual del 31 por ciento con bolas de 1½ y consume aproximadamente 1,040hp de su capacidad total de 1,400hp. La capacidad máxima actual de molienda de los molinos es de 1,010tpd, manteniendo la molienda a aproximadamente 81%, con una recuperación de oro de aproximadamente 80%.

La densidad de pulpa en la alimentación de los ciclones de molino secundario es diluida para ayudar en el control de la fineza. Esto se convierte luego en densidad de rebalse del ciclón, la cual es baja y variable, y debe ser espesada antes de ser lixiviada para mantener la densidad de la pulpa en lixiviación y por tanto el tiempo de lixiviación en el circuito. El floculante agregado al espesado sirve para mantener un revalse limpio y una densidad de descargue alta.

Para recuperar el oro de la solución de lixiviación se usa la tecnología CIP y se hace a través de carbón con un tamaño específico, lo cual se logra cribándolo. En este proceso se usan seis tanques en serie con un promedio de 3.1 horas de adsorción (TRITON MINERA S.A., 1998).

3.2 Manejo ambiental de las colas cianuradas en la Mina EL Limón

Como se mencionó anteriormente, las colas son los desechos generados como consecuencia del proceso de beneficio de la broza, las cuales están compuestas por una porción sólida y otra líquida. Este material además de contener pequeñas cantidades de oro no recuperado y restos de cianuros no utilizados durante la lixiviación trae consigo metales pesados.

Producto de su operación metalúrgica, la planta genera aproximadamente 2,700m³ de colas diariamente, de los cuales 1,600m³ son soluciones con cianuro residual y el resto son sólidos.

La mina El Limón ha impulsado un plan con el objetivo de reducir el impacto ambiental que puedan provocar los desechos generados por la mina. Construyendo en 1998 la presa de cola Santa Rosa, lo cual ha permitido confinar las colas en un sitio aislado y específico,

disminuyendo la posibilidad de que los desechos puedan perjudicar a seres humanos y animales.

La presa de colas Santa Rosa inicialmente tenía una extensión de 43 manzanas, una altura del dique de 13m y una capacidad de 521,000m³. En el año 2000 se hizo una ampliación, aumentando la altura del dique en 5m más e incrementando su capacidad a 936,500m³. Una futura ampliación aumentará la capacidad de almacenamiento de la pila en 1,301,500m³, alcanzando el dique una altura de 21m desde su cimiento (TRITON MINERA S.A., 2002).

3.3 Características de las colas auríferas.

Generalmente el material de desecho de la lixiviación de oro presentan las siguientes características: pH básico que oscila en el rango de 9.5 a 11; especies moderadas y altamente solubles especialmente cianuro de sodio, calcio (adicionado en la cal) y sulfatos; potencialmente niveles elevados de metales formadores de complejos iónicos como: arsénico, molibdeno y selenio; potencialmente niveles elevados de metales que forman complejos con el cianuro como: hierro, cobre, mercurio, cadmio y zinc (TECHNICAL REPORT, 1994).

3.3.1 Características Físicas.

Se han realizados diferentes estudios para conocer las propiedades microscópicas de las colas cianuradas provenientes de la mina El Limón. En un trabajo realizado por Calderón en 2001, se determinaron las características físicas de las colas cianuradas con diferentes años de antigüedad: 1997, 1998 y 1999. Donde se especifican su procedencia y condiciones iniciales, la determinación de la permeabilidad en un equipo nuevo y varios experimentos de infiltración para una misma humedad inicial, mismo caudal y distintos tiempos de infiltración.

- El promedio de la densidad de partícula fue de 2.6394g/cm³ con una desviación estándar de 0.0319.
- Aproximadamente más del 70% del material tiene un tamaño menor que 0.149mm (100mesh).
- Los valores de porosidad efectiva estaban comprendidos en el rango de 0.4503 a 0.5220, mientras que la porosidad total varió de 0.5240 a 0.5693.
- La permeabilidad osciló entre $4.2 \cdot 10^{-15}$ y $8.5 \cdot 10^{-15}$ m².
- Se determinó una conductividad hidráulica de saturación del material muy baja (en el rango de $4.2 \cdot 10^{-8}$ a $9.3 \cdot 10^{-8}$ m/s)

En la investigación de Santillán (2004) se estudio el comportamiento de la concentración de cianuro libre y la determinación de la cantidad de agua necesaria durante el lavado con agua destilada de los residuos semisólidos cianuradas en columnas de laboratorio con distintas velocidades de agua y concentraciones de cianuros. También se determinaron las propiedades físicas del material. El estudio encontró lo siguiente:

- El promedio de la densidad de partícula fue de 2,649kg/m³ con una desviación estándar de 55.94.
- Los valores de porosidad total estaban comprendidos en el rango de 0.5252 a 0.5961.

- Aproximadamente mas del 90% del material tuvo un tamaño de partícula menor a 0.147mm (100mesh).
- La humedad inicial de las colas cianuradas estaban en un rango de 0.31 a 0.50 m³solucion/ m³colas.
- La velocidad de flujo oscila entre $9.32 \cdot 10^{-07}$ y $1.08 \cdot 10^{-06}$.

3.3.2 Características Químicas.

Generalmente las características químicas pueden variar de un yacimiento a otro. Los datos presentados en la Tabla 3.1 muestran que hay poca variación en la composición química de las colas cianuradas depositadas (Calderón, 2001).

Tabla 3.1 Concentración de metales en las colas cianuradas de la mina El Limón con diferentes años de antigüedad (Calderón, 2001).

Muestra (año)	Plomo (mg/L)	Arsénico (mg/L)	Zinc (mg/L)	Cobre (mg/L)	Cadmio (mg/L)
1997	10.30	9.19	24.76	52.26	0.80
1998	14.48	10.90	26.86	49.83	0.80
1999	12.24	10.22	35.97	54.31	0.99

Los resultados presentados en la Tabla 3.2 son producto de la caracterización de las soluciones en el pila de colas cianuradas Santa Rosa, zona de descargue y dos pozos aledaños (Benavente, 2004).

Tabla 3.2 Caracterización de muestras liquidas de relave cianurados de la pila de colas 2000/2001 de la mina El Limón (Benavente, 2004).

Muestras	pH	Temp. (°C)	CN ⁻ Total (mg/L)	Fe Total (mg/L)	Cu (mg/L)	Zn (mg/L)
Pila	7.92	35	0.6	0.92	1.04	<0.01
Descargue	9.38	39	73.0	5.30	16.56	0.68
Pila	9.31	39	34.4	9.12	14.20	2.98
Pila	9.31	37	39.8	21.00	9.75	nd
Pila	8.93	33	17.9	100.00	13.1	nd
Pila	8.98	36	25.8	28.40	14.7	nd
Pila	8.06	35	1.0	14.90	1.24	nd
Pila	8.06	35	0.3	16.60	1.35	nd
Pila	8.01	35	0.25	15.80	1.47	nd
Pozo #1	7.43	33	1.0	0.29	Nd	nd
Pozo #2	7.23	30	0.0	0.49	0.33	nd

nd: No determinado.

Las simulaciones de la especiación de sistemas cianurados con datos reales utilizando el Programa PHREEQC indicaron que las especies cianuradas que predominan son el complejo $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ y el complejo $\text{CaFe}(\text{CN})_6^{2-}$. Al pH de trabajo, el Fe(III), Al y Cu se encuentran principalmente como complejos M-OH. Sin embargo, el Zn se encuentra como ión libre en la solución (Benavente, 2004).

3.4 Remoción de Metales Pesados.

Los metales pesados son aquellos elementos químicos que poseen un peso atómico comprendido entre 63.55g/mol (Cu) y 200.59 g/mol (Hg) y que presentan un peso específico superior a 4(g/cm³). Los que hace tóxico a los metales pesados no son en general sus características esenciales, sino las concentraciones en las que puedan presentarse y mas importante aun, el tipo de especie que forman en un determinado medio (Oyarzun & Higuera, 2004).

Los desechos que se originan del proceso de extracción de oro contienen metales pesados que contaminan el lugar donde son depositados y su entorno, provocando una seria amenaza al medio ambiente y a la salud humana. Los metales que con más frecuencias se encuentran son: arsénico, cadmio, cromo, plomo, níquel, hierro y zinc. En la Tabla 3.3 se muestran los límites de concentraciones de metales en el suelo (Calderón, 2001).

Tabla 3.3 Límites de concentraciones de metales en el suelo, proveniente de las industrias mineras de Nicaragua.

Metales	Límites Máximos Permisibles Promedio Diario para la Industria Minera [mg/L]
Cr (total)	1
Cu	0.5
Ni	1
Zn	1.0
CN ⁻ (total)	0.1
Cd	0.1
Pb	2.0
Al	2.0
Ba	2.0
Mn	2.0
Ag	0.2
Fe	5.0 ¹

¹Concentración para suelo agrícola (MARENA, 2001).

Existen varios procesos para la remoción de estos metales y así minimizar los efectos perjudiciales. La estabilización es el proceso donde los metales pesados pueden dejarse en

el suelo y tratarse, y reducir el riesgo potencial que estos representan. Un método de este proceso es la fijación o estabilización *in situ* que consiste en agregarle químicos al suelo para provocar que estos formen minerales que no son absorbidos fácilmente por los seres vivos. La excavación es el proceso más antiguo y tiene la ventaja de eliminar completa y rápidamente los metales del sitio contaminado. Aunque su mayor ventaja es que los desechos pueden trasladarse a otro lugar, al mismo tiempo teniendo el riesgo de contaminar otras áreas durante el transporte.

Otro proceso es la llamada fitoremediación que consiste en usar plantas para contener o reducir la contaminación por metales pesados. El uso de planta se da de diferentes manera, reforestando simplemente el lugar contaminado (fitoestabilización), disminuyéndose la erosión del suelo y previniendo que los metales se esparzan en otros lugares. Los contaminantes pueden ser eliminados del suelo por las plantas en un proceso llamado fitoextracción. También las plantas pueden absorber los metales y almacenarlos en los tejidos, posteriormente éstas son cosechadas y desechadas de forma segura. Existen otros procesos de remoción de metales pesados como: Neutralización, precipitación, Evaporación, incineración y Depuración (Lambert et al, 2000).

3.5 Consecuencia Ambiental.

Sin duda la actividad minera constituye un riesgo tanto ambiental como para la salud humana. Sin embargo, hoy por hoy existe una tecnología que permite minimizar el riesgo ambiental derivada de esta actividad. Existen legislaciones, y sobre todo, una genuina voluntad por parte de las empresas mineras de hacer las cosas bien (Oyarzun & Higuera, 2004).

Las consecuencias que tiene la actividad minera son las siguientes:

- **Contaminación de los suelos:** Causada por las descarga de elementos persistente y con un alto potencial toxico, muchos de ellos biomagnificable y con un largo tiempo de residencia en los suelos.
- **Contaminación de los seres humanos:** Son causados por metales pesados que provocan trastorno y en algunos casos, hasta la muerte. Estos son descargados en cuerpos receptores como ríos, lagos, suelos y las aguas subterráneas.
- **Contaminación de aguas subterráneas:** Los desecho de la mina contaminan el agua subterránea por medio del lixiviado. Lixiviado es el líquido que se crea cuando el agua entra en la superficie expuesta, percolando lentamente a través del desecho, saliendo de este por la superficie rezumando o infiltrándose en el agua subterránea.
- **Contaminación de la flora y fauna:** Disminución de los bosques debido al crecimiento de estas empresas, deterioro en la diversidad de las plantas al absorber los contaminantes como metales pesados y junto con este problema el deterioro en la vida de los animales que habitan estos ecosistemas. También puede haber efecto en organismos acuáticos que pueden desarrollar problemas fisiológicos y metabólicos debido a concentraciones pequeñas de metales pesados.

3.6 Quitosana.

La quitosana (quitina desacetilada) es un polisacárido que se encuentra en estado natural en las paredes celulares de algunos hongos, pero su principal fuente de producción es la hidrólisis de la quitina en medio alcalino, usualmente hidróxido de sodio o de potasio, a altas temperaturas (ver Figura 3.1). La quitosana también conocida con el nombre de quitosano, fue descubierta por Rouget en 1859, quien encontró que al tratar quitina con una solución caliente de hidróxido de potasio se obtiene un producto soluble en ácidos orgánicos, llamándola con el nombre de quitina modificada (Velásquez, 2003).

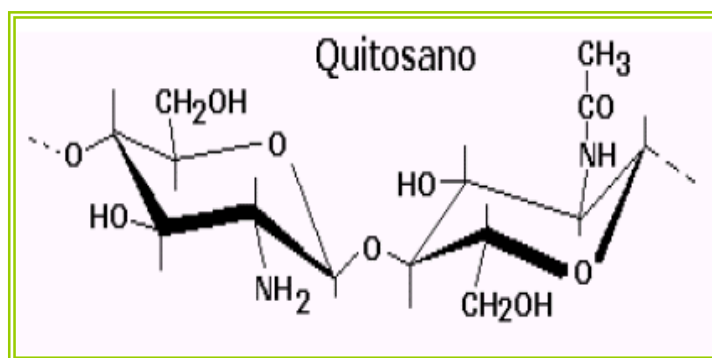


Figura 3.1 Estructura química de la Quitosana.

El interés por la quitosana se debe principalmente a su propiedad de formar numerosas sales solubles e insolubles en agua, y a la propiedad de remover metales pesados (Hernández, 1998).

3.6.1 Quitina.

La quitina es el segundo polisacárido en abundancia, después de la celulosa. Fue descubierta por Braconnot en 1811, cuando estudiaba las sustancias derivadas del *Agaricus volvaceus* y otros hongos. La quitina se encuentra principalmente en las conchas de crustáceos y formando parte del exoesqueleto de los insectos, y en las paredes celulares de muchos hongos, levaduras y algas. La quitina es completamente insoluble en agua y en medio ácido. Son muchos los usos que se le dan a la quitina y a sus derivados, principalmente a la quitosana (Velásquez, 2003).

3.6.2 Obtención de Quitosana.

La quitosana se extrae a partir del exoesqueleto de camarón, utilizando un tratamiento con álcalis concentrado y caliente, con el objetivo de retirar la mayor cantidad de unidades acetilo de la estructura de este polímero. En la obtención de este biopolímero, la materia prima utilizada por excelencia a escala mundial es el exoesqueleto de los crustáceos (cangrejos, langosta y camarones). En general los métodos usados en la obtención de quitina y quitosana son muy costosos y drásticos, debido a que el uso de ácidos y bases fuertes pueden modificar sus estructuras, principalmente en los procesos de obtención a partir de residuos (caparazón de camarón).

En contraste, los desechos sólidos de los crustáceos sin tratamiento representan un importante potencial de contaminación y su disposición final genera diversos problemas al

medio ambiente. En otros casos se destinan a vertederos de rellenos sanitarios o se eliminan por incineración.

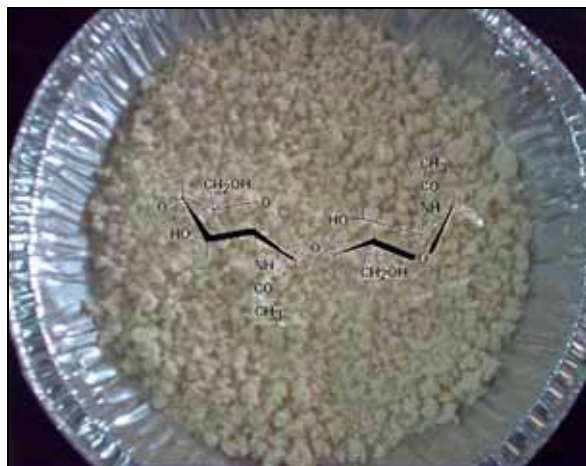


Figura 3.2 Estructura química de la Quitina.

Se conocen al menos cuatro alternativas para la obtención de la quitosana: a) enfriamiento, b) secado, c) ensilado en medio ácido, d) tratamiento con álcalis diluido. Los pasos para obtener quitosana son los siguientes (Agulló et al, 2004):

3.6.2.1 Desproteínización y Blanqueo.

Para separar las proteínas presente en el material biológico, los exoesqueletos de crustáceos son tratados usualmente con soluciones de NaOH (1-10%), a temperatura entre 65-100°C durante un tiempo de 24 horas. Un aspecto importante que se debe tomar en consideración durante la desproteínización es la formación de espuma característica de las proteínas. Para reducir este efecto se debe optimizar las condiciones operacionales, principalmente la velocidad de agitación.

Es importante señalar que cuando la extracción de proteínas se efectúa en condiciones severas para asegurar su remoción completa, estas sufren modificaciones químicas sustanciales. El incremento de las concentraciones del reactivo, la temperatura o la prolongación del tiempo de reacción no solo produce la ruptura de los enlaces entre proteínas y quitina, sino que las proteínas sufren una sustancial hidrólisis de su estructura, lo que genera cadenas de polipéptidos de bajo peso molecular. En la Tabla 3.4 se muestran las condiciones de desproteínización con diferentes tipos de materia prima.

Los exoesqueletos de crustáceos contienen pigmentos cuya recuperación puede ser integrada al proceso general de obtención de quitina, puesto que los mismos poseen un alto valor comercial. Químicamente, la mayor parte de los pigmentos presentes en los crustáceos son la astaxantina, cantaxantina, la luteína y el β -caroteno.

Existen varias condiciones para la remoción de los pigmentos, estos compuestos pueden ser separados mediante extracciones del exoesqueleto con etanol, éter, acetona, cloroformo o aceites, antes o después de la desmineralización, con tratamientos de ácidos o EDTA.

También se ha reivindicado que el empleo de ácido acético al 50% en caliente puede, simultáneamente, desmineralizar las cáscaras y extraer los carotenoides presentes.

Tabla 3.4 Condiciones de desproteínización química de materia prima de diferentes origen biológico (Agulló et al, 2006).

Fuente	NaOH (% p/v)	Temp. (°C)	Tiempo (hr)	# de Trata- miento	Relación Sol./Liq. (p/v)
Langosta	4.0	100	60	5	1:5.5
Langosta	2.0	70-80	1	2	1:5.0
Camarón	1.0	65	1	1	1:10
Camarón	10.0	30	1	1	1:30
Cangrejo	2.0	90	2	1	1:20
Langostino	5.0	100	0.5	1	1:3

De la misma forma, se usan agentes blanqueadores convencionales tales como: H₂O₂ al 5-3% o NaClO al 0.32%. También se ha empleado tratamientos con solventes y el uso con agentes oxidantes. Sin embargo, este último tipo de agente debe ser usado con mucha precaución, debidos a los cambios químicos que este tipo de tratamiento oxidativo puede inducir en la estructura del polímero afectándolo negativamente.

3.6.2.2 Desmineralización.

El contenido mineral de los residuos sólidos de los crustáceos oscila entre 30-55% y está constituido, principalmente, por carbonato de calcio y en menor proporción (aproximadamente 10%), por fosfato de calcio. La remoción de carbonato de calcio se realiza por tratamientos con ácidos tales como: HCl, HNO₃, CH₃COOH, HCOOH y otros; pero habitualmente, se realiza con soluciones diluidas de HCl a temperatura ambiente, la cantidad de ella y el tipo de tratamiento varían de acuerdo con la materia prima. En la Tabla 3.5 se muestran las condiciones de desmineralización para los distintos tipos de materia prima.

El tiempo de tratamiento puede variar desde media hora hasta varios días, según los métodos de preparación. Si se prolonga el tiempo de desmineralización a 24 horas, se observa solamente una leve disminución en las cenizas, pero puede ocurrir una mayor despolimerización y desacetilación. Es importante que la cantidad de ácidos sea igual o ligeramente superior a la estequiométrica necesaria para asegurar que se complete la reacción. Desde un punto de vista químico, la desmineralización con ácidos se logra a través de la siguiente ecuación.



Al concluir el proceso de desmineralización se produce el lavado de la quitina. Ya que si queda retenido ácido entre las estructuras sólidas, puede producir rotura de la cadena polimérica de la quitina.

Tabla 3.5 Condiciones de desmineralización de materia prima de diferentes origen biológico (Agulló et al, 2006)

Fuente	HCl (mol/L)	Temp. (°C)	Tiempo (hr)	Relación Sol./Liq. (p/v)
Langosta	2.0	25	5	1:9
Langosta	2.0	25	2	1:5-1:10
Camarón	1.8	25	n.d.	1:11
Camarón	2.1	30	8	1:10
Cangrejo	0.7	20	1	1:10
Langostino	1.3	25	1	1:2

n.d. información no disponible.

3.6.2.3 Desacetilación.

La principal reacción de derivatización de la quitina es la hidrólisis de los grupos acetamida para generar el polímero desacetilado quitosana. Aunque la amida, en principio, puede hidrolizarse bajo condiciones ácidas y alcalinas, se excluye el uso de hidrólisis ácida debido a la susceptibilidad a la misma de los enlaces glucosídicos de la quitina. El uso de tratamientos en condiciones alcalinas muy severas, se debe a la combinación de tres factores: 1) la baja reactividad debido a configuración trans de los sustituyentes acetamida con respecto al grupo OH-3 del anión piranósico; 2) la presencia de enlace de hidrógeno entre grupos carbonilos y amida de las cadenas adyacentes y 3) el denso empaquetamiento de las cadenas en el enrejado cristalino de la quitina, que no permite el acceso del álcali a los sitios reactivos.

La desacetilación completa difícilmente se logra y normalmente no es necesaria, ya que la solubilidad en soluciones ácidas diluida se logra a partir de un grado de desacetilación de aproximadamente el 60%. El criterio empleado para la distinción de quitina de la quitosana es precisamente la solubilidad de este último en soluciones ácidas diluidas. La quitosana, no es una entidad química única y definida, sino que designa una familia de polisacáridos que varían entre sí en su composición y tamaño molecular.

La obtención de quitosana a partir de quitina puede realizarse por dos métodos distintos; desacetilación en fase heterogénea o desacetilación en fase homogénea. La primera se lleva a cabo por medio de una desacetilación termo alcalina heterogénea, altas temperaturas y tiempos cortos, con quitina sólida en medio alcalino. La reacción se produce, predominantemente, en las regiones amorfas del polímero. En la actualidad este es el tratamiento que se usa comúnmente en las industrias a escala mundial. Por otra parte la desacetilación homogénea, comienza con un pretratamiento de hinchamiento-*pre-swelling* y la disolución completa de la quitina en frío aproximadamente (0°C) con NaOH. Luego, se somete a una desacetilación a temperatura cercana a la del medio ambiente durante periodos largos de tiempos.

Independientemente que la desacetilación se lleve a cabo en condiciones homogéneas o heterogéneas, estas soluciones implican el uso de soluciones de álcali concentrado y tiempos relativamente largos que pueden variar entre 1 y 80 horas, según el tipo de proceso. En la práctica, el máximo grado de desacetilación que se puede lograr y con tratamiento simple es de aproximadamente 75-85%. En la Tabla 3.6 se muestran distintos tipos de tratamiento para la desacetilación.

Tabla 3.6 Condiciones de desacetilación de materia prima de diferentes origen biológico (Agulló et al, 2006)

Tratamiento #	Temp. (°C)	Tiempo por tratamiento (hr)	Tiempo total (hr)	Grado de desacetilación (%)
1	60	2	2	57
1	60	8	8	70
2	60	2	4	67
3	60	2	6	87
4	60	2	8	90
1	110	1	1	78
1	110	4	4	82
2	110	1	2	91
3	110	1	3	96

3.6.3 Caracterización Fisicoquímica de la Quitosana.

La quitosana (b-(1,4)-2-amino-2-deoxi-Dglucosa) es un sólido blanco amorfo, insoluble en agua pero soluble en medio ácido, cuya estructura cristalina es específicamente la de la quitina purificada original. Por el proceso de Desacetilación, la quitosana tiene una cadena más corta que la de la quitina, alrededor de 25-30 unidades menos de glucosamina. La quitosana es comercialmente importante debido a su alto contenido de nitrógeno (6.89%). Además es recomendada como probable sustituyente de los polímeros sintéticos debido a que tienen excelentes propiedades tales como biocompatibilidad, biodegradabilidad, toxicidad nula, etc (Parada et al, 2004).

La desacetilación completa de la quitina produce un material totalmente soluble en medio ácido conocido como quitano. Sin embargo, cuando la desacetilación del material de partida es incompleta se crea una mezcla de cadenas que tienen distintas proporciones de unidades $\beta(1-4)$ -2-acetamido-2-desoxi-D-glucosa y $\beta(1-4)$ -2-amino-2-desoxi-D-glucosa, cuya relación depende de las condiciones de reacción y que, obviamente, genera materiales con distintas propiedades denominados quitosanas (ver Figura 3.3). La diferencia en las propiedades de estos materiales puede llegar a ser notable, como por ejemplo la distinta solubilidad en medio acuoso que pueden llegar a tener (Velásquez, 2003).

Alguna de las propiedades de la quitosana como la solubilidad en soluciones acuosas y la viscosidad dependen del grado de Desacetilación y del grado de degradación del polímero.

Cuando se ha desacetilado la quitina se producen grupos aminos libres que llevan al producto a una desacetilación del 50-90%. La viscosidad de las soluciones de la quitosana de tipo de resina en un sistema ácido-agua puede controlarse, aumentando la temperatura de la solución o por adición de peróxido de hidrógeno o peróxido de sodio que al mismo tiempo reduce la viscosidad de la solución. Debido a ésta oxidación, el polímero se degrada y la viscosidad de las soluciones de la quitosana aumenta por adición de formaldehído.

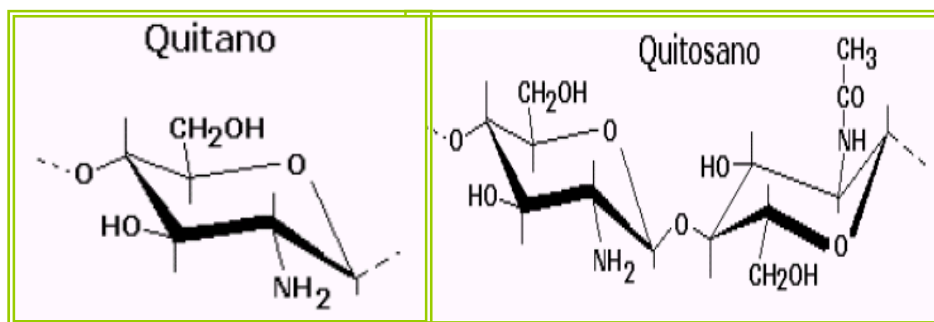


Figura 3.3 Estructura Química de la Quitina y la Quitosana

La quitosana seca carece de punto de fusión definida. Al guardarse por tiempos relativamente largos y con una temperatura cercana a 38°C se produce un cambio en sus propiedades tales como la solubilidad y la viscosidad. Si se guarda suficiente tiempo se vuelve insoluble en soluciones acuosas de ácidos orgánicos. También su exposición al aire causa descomposición y reduce la viscosidad de sus soluciones. Tiene una semejanza al papel y al algodón en su estabilidad al aire, calor, etc (Benavente, 1987).

3.6.3.1 Reacciones de la Quitosana.

A continuación se nombran algunas de las reacciones principales de la quitosana:

- Formación de policomplejos
- Reacciones de Entrecruzamiento
- Cuaternización (alquilación exhaustiva del grupo amino)
- Preparación y modificación de electrodos

3.6.4 Aplicación de la Quitosana.

Existen numerosas aplicaciones de este material en diferente áreas, por lo tanto se hará una clasificación por los distintos usos que se le han ido dando (Velásquez, 2003).

- **Química Analítica:** Aplicación cromatográfica, intercambiadores de iones, absorción de iones de metales pesados y absorción de ácidos, fabricación específica para metales, etc.
- **Biomedicina:** Para sutura biodegradable, sustituyentes artificiales de la piel, agentes cicatrizantes en quemaduras, transporte de agentes anticancerígenos, tratamientos de tumores (leucemia), control del virus del sida, etc.
- **Agricultura y Ganadería:** Para recubrimiento de semillas para su conservación durante el almacenamiento, sistemas liberadores de fertilizantes, aditivos para alimento de animales, formulación de pesticidas, etc.
- **Cosméticos:** Espumas de afeitar, crema para la piel y el cuerpo.

- **Dietética:** Adelgazantes (existe una variedad de productos comerciales que ofrecen el polímero para atrapar la grasa en el estómago).
- **Industria:** Del papel, textil, alimentaria (soporte para inmovilizante de enzimas en la producción de maltosa, espesantes en alimentos, agentes oxidantes, agentes preservantes).
- **Tratamientos de agua:** Agente floculante, agente coagulante, remoción de aceites de pescado en agua, agentes filtrantes para piscinas, remoción de surfactantes, etc.

3.7 Adsorción.

La adsorción es un proceso en el cual los átomos que se encuentran en la superficie de un sólido, atraen y retienen moléculas de otros compuestos. A estas fuerzas de atracción se le conoce como “Fuerzas de Van der Waals”. Este proceso consiste en el enriquecimiento de un componente en la interfase en comparación con el interior de la fase, en donde, la sustancia atraída hacia la superficie se llama fase adsorbida, y a la que se adhiere se llama adsorbente. Este fenómeno se lleva a cabo debido a que las fuerzas moleculares en la superficie de un líquido se encuentran en un estado de insaturación; para las superficies de un sólido, las moléculas o iones atraen hacia sí, las de otras sustancias reteniéndolas en su superficie, debido a que no tienen satisfechas todas sus fuerzas de unión con otras partículas (Rodríguez et al, 2004).

La adsorción se lleva a cabo entre dos fases llamada interfase. La interfase puede ser entre sólido- líquido, sólido-gas, líquido-líquido y gas-líquido. La sustancia cuya superficie tiene lugar la adsorción se llama adsorbente y la sustancia que se adsorbe se llama adsorbato. Los adsorbentes pueden clasificarse como polares (sulfato de bario, vidrio, cuarzo, etc.) y apolares (resina orgánica, plástico, parafina, zeolitas y zeolitoides, etc.) (Crockford & Knight, 1964).

Dados que los procesos de adsorción más importantes, son los que tienen lugar en las interfases gas-sólido y líquido-sólido, se nombrarán estos dos.

3.7.1 Adsorción Gas- Sólido.

Los mejores adsorbentes sólidos son las sustancias de gran porosidad (platino, carbón vegetal y gel de sílice). Aunque la adsorción puede darse en sustancias con superficies lisas, como el vidrio. Este proceso tiene las siguientes características (Crockford & Knight, 1964).

- La adsorción es selectiva. Hay gases que son adsorbidos muy rápidamente, otros son adsorbidos en menor cantidad y otros prácticamente no son adsorbidos por el adsorbente.
- La adsorción es muy rápida. La velocidad de adsorción depende del grado de saturación del adsorbente, siendo mayor cuando la superficie de éste, está menos saturada.
- El grado de adsorción depende de la temperatura. Cuando mayor es la temperatura del gas, por encima de su temperatura crítica, menor es la adsorción del mismo.
- El grado de adsorción depende de la naturaleza química del adsorbente. El tratamiento previo y el método de preparación determinan la porosidad del producto así como de su pureza.

- El grado de adsorción depende del área de la superficie del adsorbente. Cuando más poroso sea el adsorbente mayor será su poder de adsorción.
- El grado de adsorción por unidad de peso del adsorbente depende de la presión parcial del gas adsorbido. Por lo tanto, una vez que el sólido ha alcanzado su grado de saturación, el aumento en la presión no cambiara la cantidad de gas adsorbido.
- En la mayoría de los casos la adsorción es reversible. En ausencia de efectos químicos, al aumentar la presión aumentara la adsorción y, al disminuir la presión, se liberará parte del gas adsorbido.

3.7.2 Adsorción Líquido-Sólido.

Generalmente la adsorción de soluto por sólido muestran las mismas características que la adsorción de gases. Es muy selectiva: o se adsorbe el disolvente o se adsorbe el soluto, pero muy raras veces se adsorben ambos. Cuando se tiene más de un soluto, probablemente se adsorberá uno de ellos con mayor cantidad que los otros.

El grado de adsorción de una sustancia esta determinada principalmente por la forma en que ésta afecta la tensión interfacial del disolvente. Por lo tanto, las sustancias que se adsorben con mayor facilidad y cantidad son las que tienen un mayor efecto en la disminución de la tensión interfacial. En general cuando más compleja es la molécula mayor es la facilidad con que se adsorbe.

La temperatura es otro factor a considerar en ésta adsorción, aunque no es tan marcado su efecto como en el caso de la adsorción de gases. Así que a mayor temperatura, menor será la adsorción. La cantidad de material adsorbido por un peso unitario del adsorbente a una temperatura dada, depende de la concentración del soluto. Del mismo modo que en la adsorción de gases, se tiene un valor de saturación definido para cada adsorbente, así para un conjunto de condiciones y, una vez alcanzado el estado de saturación, el aumento en la concentración del soluto no aumentara la cantidad de la adsorción. En la Tabla 3.7 se muestran distintas concentraciones de ácido acético adsorbido por carbón animal a temperatura constante (Crockford & Knight, 1964).

3.7.3 Tipos de Adsorción.

Hay dos tipos de adsorción (Crockford & Knight, 1964):

3.7.3.1 Adsorción Física.

Aquí las moléculas adsorbidas se mantienen unidas a la superficie del adsorbente por las fuerzas de Van der Waals. Esta adsorción se caracteriza por un calor de adsorción comparativamente bajo, y para las mayorías de los gases este calor de adsorción es comparable en magnitud al calor de licuefacción. También en esta adsorción la capa adsorbida tiene con frecuencia un espesor mayor de una molécula, estando formada a menudo por varias capas.

Tabla 3.7 Adsorción de Ácido Acético por Carbón Animal a 25°C.

Concentración mol/L	Gramos adsorbidos Por 1g de carbón
0.0181	0.467
0.0309	0.624
0.0616	0.801
0.1259	1.11
0.2677	1.55
0.4911	2.04
0.8816	2.48
2.7850	3.76

3.7.3.2 Adsorción Química.

También conocida como quimisorción, esta supone una reacción química entre las moléculas adsorbidas y las moléculas o átomos de la superficie del adsorbente. A diferencia de la adsorción física, la saturación completa de la superficie resulta, en el caso de la quimisorción, únicamente en una capa mono-molecular. El calor de adsorción en la quimisorción es mucho mayor que el calor en la adsorción física.

Dado que en este tipo de adsorción se rompen y forman enlaces, el calor de adsorción tiene intervalos de valores análogos a los de una reacción química, desde unos pocos hasta 400 KJ. La adsorción química no va más allá de la formación de una monocapa en la superficie, por esta razón, una isoterma tipo Langmuir que predice una monocapa y nada más, es apropiada para interpretar los datos (Castellán, 1987).

3.7.4 Isotermas de Adsorción.

Las isotermas de adsorción, son gráficos donde se representan los resultados de experimentos de adsorción que consisten en la medida de la relación entre la cantidad de gas o líquido adsorbido, sobre una determinada cantidad de adsorbente, realizándose estas medidas a una temperatura constante. Lo que se mide experimentalmente es el volumen del líquido o gas adsorbido por una cantidad de adsorbente cuando ha estado en contacto con el adsorbato (Daniels, 2004).

En numerosas ocasiones se han intentados, a partir de mecanismos de adsorción, desarrollar expresiones matemáticas que se ajusten a las distintas curvas de las isotermas experimentales. Las isotermas y ecuaciones mas utilizadas son las expuestas por Freundlich, Langmuir y B.E.T (Brunaver-Emmett-Teller) (Rodríguez et al, 2004).

3.7.4.1 Isotermas de Freundlich.

La isoterma de Freundlich fue una de las primas ecuaciones empírica propuestas para determinar la capacidad de adsorción de una sustancia. Sin embargo, ésta isoterma falla si la concentración del adsorbato es muy alta. Esta isoterma esta descrita por la siguiente ecuación:

$$q_{eq} = k_f C_{eq}^{n_f} \quad (\text{Ec. 3.2})$$

donde q_{eq} es la Capacidad de adsorción, C_{eq} es la Concentración final en el equilibrio, k_f y n_f (es usualmente < 1), son constantes empíricas de Freundlich.

Para linealizar la ecuación anterior, se aplica algoritmo a ambos lados y se obtienen los valores de k_f y n_f , mediante la siguiente ecuación (Van Loon & Duffy, 2005).

$$\log q_{eq} = \log k_f + n_f \log C_{eq} \quad (\text{Ec. 3.3})$$

3.7.4.2 Isotermas de Langmuir

Langmuir desarrollo una ecuación más compleja, basándose en la rapidez con que las fuerzas intermoleculares disminuyen al aumentar la distancia, supuso que las capas adsorbidas no deben tener un espesor mayor que el de una molécula. En la actualidad ésta opinión se admite generalmente para la quimisorción y para la adsorción física a presiones bajas y temperaturas moderadamente altas. La isoterma de Langmuir se basa en los siguiente (Rodríguez et al, 2004).

- Solo tiene lugar una adsorción mono-molecular.
- La adsorción es localizada.
- El calor de adsorción es independiente del recubrimiento de la superficie.

Además Langmuir asume que la superficie del sólido (adsorbente) tiene un número específico de sitios, lo cual cada uno son capaces de reaccionar y enlazando una molécula de la solución, el adsorbato. Todos los sitios son considerado equivalente y cuando todos son ocupados, ya no se da la adsorción, por lo tanto la adsorción es limitada para un cubrimiento una sola capa (monocapa). Ésta isoterma de Langmuir se determina mediante la ecuación (Van Loon & Duffy, 2005).

$$\frac{q_{eq}}{C_{eq}} = \frac{b q_{meq}}{1 + C_{eq} b} \quad (\text{Ec. 3.4})$$

Donde C_{eq} es la concentración final en el equilibrio, q_{meq} es la capacidad máxima adsorbida por el adsorbente, b es la constante de ligamiento

3.7.4.3 Aplicación de Isotermas de Adsorción.

Las isotermas de adsorción son utilizadas en numerosos experimentos químicos, ya que los datos y valores obtenidos son importantes para obtener las graficas, que puedan dar una mejor comprensión del fenómeno.

Entre sus aplicaciones se encuentran (Rodríguez et al, 2004):

- Adsorción de ácido acético sobre carbón activado.
- Adsorción clorobenceno, cloroformo y tetracloruro de carbono en SiO_2 .

- Adsorción de potasio en un oxisol (suelos que se caracterizan por una escasez de minerales).
- Intercambio iónico de Na^+ , K, Ca^{2+} , retención de gases (absorción selectiva de moléculas específicas de gases) y adsorción reversible de agua en zeolita (alumino-silicatos cristalinos).
- En experimentos de adsorción de una determinada sustancia química en distintos tipos de suelos.

3.8 Diseño Experimental.

Las investigaciones experimentales se desarrollan con el propósito de dar repuestas a incógnitas que no se pueden contestar sin un fundamento técnico. Para esto es necesario plantearse específicamente la raíz del problema y cuales son las opciones para solucionar el error. Teniendo en cuenta todo esto, se elabora un diseño experimental.

Se puede decir que un diseño de experimento consiste en una prueba o series de pruebas de las cuales se introducen cambios deliberados en las variables de entrada de un proceso, de modo que sea posible identificar las causas de los cambios en la repuesta de salida. El diseño experimental es una herramienta estadística muy útil para descubrir la palabra clave (factores) que influyen en las características de interés en un proceso. Mediante este método estadístico se observa sistemáticamente los factores controlables de entrada x_1, x_2, \dots, x_n , y se estudia el efecto que tienen dicho factores en los parámetro de salida del proceso. Mediante el diseño de experimento se hallan los niveles de las variables que mejoran el rendimiento del proceso de modo que la variabilidad de y sea pequeña.

Teóricamente es posible dividir la variabilidad de los resultados de un experimento en dos partes: la original por los factores que influyen directamente en le resultado del experimento, estudiados en sus distintos niveles y la causada por el resto de los factores con influencia en el resultado del experimento desconocida o no controlable, que se conoce con el nombre de error experimental.

3.9 Diseño Multifactorial.

Este diseño se utiliza cuando dos o mas factores (variable independiente) afectan a la variable de respuesta (variable dependiente), teniendo para cada factor varios niveles, que dividen la población total de grupos de tratamientos en los distintos niveles de cada factor.

Un concepto importante para tener en cuenta en el diseño multifactorial de la varianza es el análisis de la interacción entre las variables (factores). Se dice que hay interacción entre A y B cuando la variable independiente A afecta al a variable dependiente B. por tanto, se trata de analizar si las variables independiente (factores) producen efectos distintos en función de los niveles de las otras variables independiente.

Para un diseño factorial de tres factores A, B y C se tiene la siguiente expresión general:

$$X_{ijk} = u + A_i + B_j + C_k + AB_{ij} + AC_{ik} + BC_{jk} + ABC_{ijk} + \epsilon_{ijkl} \quad (\text{Ec. 3.5})$$

$$i=1 \dots t, j=1 \dots r, k=1 \dots s, l=1 \dots n_{ijk}$$

Los términos de A_i , B_j y C_k representan los factores de A , B y C (efectos principales). El término AB_{ij} representa el efecto de la interacción entre los factores A y B . El término AC_{ik} representa el efecto de la interacción entre los factores A y C . El término BC_{jk} representa el efecto de la interacción entre los factores B y C . El término ABC_{ijk} representa el efecto de la interacción entre los factores A , B y C . El término ϵ_{ijkl} representa el error experimental, que corresponderá a una variable aleatoria normal de media cero y varianza constante para cada una. Las variables ϵ_{ijkl} han de ser independiente. El modelo también puede considerarse como términos constantes.

En un modelo factorial de tres factores pueden ser los tres fijos, los tres aleatorios, uno aleatorio y dos fijos o dos aleatorios y el otro fijo.

Los diseños factoriales mas ampliamente utilizados en experimentos son 2^K Y 3^K . El primero se refiere a casos especiales cuando se tienen k factores, cada uno con dos niveles y el otro también cuando se tienen k factores, cada uno con tres niveles.

IV. METODOLOGÍA.

La investigación experimental de esta tesis se realizó en el laboratorio de Ingeniería de Procesos, de la Facultad de Ingeniería Química, UNI. Para ello, se trabajó con quitosana obtenida a nivel de laboratorio y muestras de relaves cianurados de la mina El Limón.

4.1 Material.

4.1.1 Obtención de la Muestra

Los muestreos se llevaron a cabo en la pila de colas Santa Rosa ubicada a 3km del plantel de beneficio de la mina El Limón. El plantel tiene una operación estable del proceso dándose una descarga continua del material de desecho. Aquí, parte de la solución permanece dentro de los poros de los residuos sólidos, y parte se decanta formando estanques encima de los sólidos.

Se realizaron dos muestreos: el 15 de julio y el 17 de agosto del 2005. Cada muestreo corresponde a dos puntos distintos: en el descargue del efluente y en la pila de colas (ver Figura 4.1). En cada punto se tomaron 8 litros de muestra en recipientes de plásticos, para su posterior caracterización fisicoquímico. En el Apéndice D.1, Mapa D.1 se detalla la ubicación de los puntos de muestreos.



Figura 4.1 Descargue de colas cianuradas y pila de colas Santa Rosa.

4.1.2 Material de adsorción

Para los experimentos de adsorción se utilizó quitosana extraída a nivel de laboratorio a partir de exoesqueleto de camarón. La materia prima fue proporcionada por la empresa CAMANICA, ubicada en el departamento de Chinandega. La granulometría de la quitosana fue $<0.22\text{mm}$ de diámetro de partícula, con un grado de desacetilación de aproximadamente 59%.

4.2 Equipos Experimentales.

4.2.1 Shaker o Agitador Rotatorio.

Para la realización de los experimentos de adsorción de los iones metálicos con quitosana, se usaron los Shaker o Agitadores rotatorio marca Lab-Line, modelo 1346 y Barnstead/Lab-Line, modelo 30105 (ver Figura 4.2).



Figura 4.2 Shakers o Agitadores Rotatorio utilizados para los experimentos de adsorción.

4.2.2 Espectrofotómetro de Absorción Atómica.

La determinación de las concentraciones de las especie metálicas tales como: hierro, cobre, zinc, aluminio, calcio, magnesio, manganeso, plomo, potasio, sodio, arsénico y mercurio, se realizaron con un Espectrofotómetro de Absorción Atómica marca GBC, modelo AAS 932, con Generador de Hidruros GBC HG3000 (ver Figura 4.3).



Figura 4.3 Equipo de Absorción Atómica con llama y Generador de Hidruros.

4.3 Método.

En esta sección se describen la metodología a seguir para la obtención de quitosana a nivel de laboratorio (porcentaje de quitina, porcentaje de quitosana, porcentaje de proteína, porcentaje de cenizas); los experimentos de adsorción de los metales Fe, Cu y Zn, con quitosana para la determinación de las isotermas de adsorción; la caracterización físicoquímica de las colas cianuradas (pH, sólidos disueltos totales, potencial electroquímico, temperatura, análisis de metales), y por último, la aplicación de la quitosana para la remoción de Fe, Cu y Zn en soluciones cianuradas de la Mina El Limón.

4.3.1 Obtención de Quitosana.

La obtención de la quitosana a partir del exoesqueleto de camarón se realizó de acuerdo a los pasos siguientes: desproteinización, desmineralización y desacetilación. El flujograma de obtención de la quitosana se muestra en el Apéndice A.1.

4.3.1.1 Desproteínización y Blanqueo.

El caparazón de camarón se lavó con agua del grifo y se secó en un horno eléctrico *Precisión* en un rango de temperatura de 100-110°C, por un tiempo de 2-3 horas. Posteriormente, se dejó enfriar y se trituró en un procesador de alimento marca *OSTER* modelo 3200.

En una Balanza Analítica Digital *Denver* modelo T1-204, se pesaron 120g de caparazón triturado y se colocaron en un erlenmeyer de 800mL. La muestra se trató con 600mL de NaOH al 0.5%, calentándose a ebullición por un tiempo de 30min y agitación constante. Posteriormente, la mezcla se dejó enfriar y el líquido se separó por decantación. Este líquido se utilizó para determinar el porcentaje de proteínas (paso 4.3.1.4).

El residuo sólido se calentó en una plancha *Corning* modelo PC-620, con 300mL de una solución de NaOH al 3% por 10 minutos. Se enfrió y se separó el líquido por decantación. Este paso se repitió por tres veces. El residuo sólido remanente se trató con 540mL de NaClO al 12%, agitándolo por 30min. Nuevamente, el líquido es separado por decantación.

4.3.1.2 Desmineralización.

El residuo sólido obtenido anteriormente, se trató con 300mL de HCl 1.25N a temperatura ambiente por 30min aproximadamente. Luego se separó el líquido por decantación. El residuo sólido obtenido se lavó con agua destilada, luego se secó y se pesó en la balanza analítica para determinar el porcentaje de producto obtenido (quitina), presente en los caparazones de camarón, mediante la ecuación.

$$\% \text{Quitina} = \frac{\text{g Producto (quitina)}}{\text{g Caparazón}} \times 100 \quad (\text{Ec. 4.1})$$

4.3.1.3 Desacetilación.

Debido a que en éste paso se utiliza una gran cantidad de NaOH, se trataron porciones de 15g de quitina con 750mL de NaOH al 45%, calentándolo a baño María a una temperatura de 100°C por 30min. El líquido se separó y seguidamente, el residuo se lavó con agua destilada y se descartó el líquido por decantación.

El lavado del producto se realizó varias veces hasta que el líquido descartado no mostró reacción a la fenolftaleína. El agua de lavado fue eliminada por bombeo utilizando una bomba peristáltica Watson-Marlow 502 S (ver Figura 4.4).

El residuo obtenido, se secó y se pesó en la balanza analítica para determinar el porcentaje de quitosana presente en la quitina sintetizada, por medio de la ecuación.

$$\% \text{Quitosana} = \frac{\text{g Producto (quitosana)}}{\text{g Quitina}} \times 100 \quad (\text{Ec. 4.2})$$



Figura 4.4 Eliminación del agua de lavado de la quitosana.

El grado de desacetilación de la quitosana extraída fue determinado a través del Espectro IR, el cual fue obtenido usando el equipo *Magna-IR, Spectrometer 550 Nicolet*. El procedimiento utilizado fue el siguiente: se pesó 0.1g de quitosana triturada, luego se mezcló con 0.2g de KBr y se secó a 100°C durante 3 horas. La mezcla fue presionada en una prensa muestra hasta formar una pastilla y se colocó en el equipo en una porta muestra para determinar el Espectro IR. El grado de desacetilación fue calculado como la relación entre las longitudes de onda de los picos características de la quitosana y los valores de la absorbancia a esas longitudes de onda.

4.3.1.4 Determinación de proteínas en los caparazones.

Las proteínas separadas del caparazón del camarón se recuperan del líquido obtenido en el paso 4.3.1.1, disminuyendo el pH de la solución a 4.5, con HCl concentrado. El precipitado formado se filtró al vacío y se lavó con agua destilada. Se secó para pesarlo y determinar el porcentaje de proteínas presentes en los caparazones de camarón. Este porcentaje se calculó con la siguiente ecuación.

$$\% \text{ Proteína} = \frac{\text{g Producto (precipitado)}}{\text{g Caparazón}} \times 100 \quad (\text{Ec. 4.3})$$

4.3.1.5 Determinación de cenizas.

En una balanza analítica se pesaron 0.5g de caparazón de camarón molido y se depositaron en una cápsula de porcelana. Se añadió 1.25mL de H₂SO₄ concentrado a la cápsula y ésta se calentó con un mechero hasta la evaporación del ácido. Posteriormente, la cápsula se colocó en la mufla por 4 horas a una temperatura de 550°C aproximadamente. Luego se enfrió y se pesó el residuo. El porcentaje de cenizas existentes en el caparazón de camarón se obtuvo mediante la ecuación.

$$\% \text{ Cenizas} = \frac{\text{g Producto (cenizas)}}{\text{g Caparazón}} \times 100 \quad (\text{Ec. 4.4})$$

4.3.2 Influencia del pH en el proceso de adsorción de Fe(III), Cu(II) y Zn con quitosana.

4.3.2.1 Diseño Experimental.

El diseño de experimento utilizado para estudiar la influencia del pH en la capacidad de adsorción del ión metálico en la quitosana fue el diseño Multi-Factorial 3^K para cobre (II) y zinc, y Simple-Factor para el caso del hierro (III). Los factores considerados fueron la concentración inicial de las soluciones para cada metal, pH de las soluciones y el tiempo de agitación (variables controladas); la concentración final fue la variable dependiente. Para todos los casos se realizaron dos replicas. El resumen del diseño experimento se detalla en el Apéndice B.1, Tabla B.1.

El diseño experimental fue proporcionado por el programa estadístico STATGRAPHICS Plus. El número de experimentos que se realizaron estuvo en dependencia del metal que se trabajo. Para el hierro (III) se utilizaron un total de **8** experimentos (ver Apéndice B.2, Tabla B.2.1). En la Tabla 4.1 se muestran las condiciones de trabajo para este metal.

Tabla 4.1 Condiciones de experimentos para el Fe (III).

Concentración inicial de Fe [mg/L]	pH	Tiempo de agitación [min.]
0.5	4	60
1		
3		
5		

Para el cobre se utilizaron un total de **56** experimentos (ver Apéndice B.2, Tabla B.2.2). En la Tabla 4.2 se muestran las condiciones experimentales para este ión metálico.

Tabla 4.2 Condiciones de experimentos para el Cu(II).

Concentración inicial de Cu [mg/L]	pH	Tiempo de agitación [min.]
25	4 6	30 60
50		
75		
100		
250		
500		
750		

Para el zinc se utilizaron un total de **72** experimentos (ver Apéndice B.2, Tabla B.2.6). Las condiciones de trabajo se pueden observar en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3 Condiciones de experimentos para el Zn.

Concentración inicial de Zn [mg/L]	pH	Tiempo de agitación [minutos]
50	4 5 6	30 60
75		
100		
250		
500		
750		

4.3.2.2 Experimentos de Adsorción.

Los experimentos de adsorción se basaron en el contacto de la quitosana con una solución de ión metálico. Los experimentos se realizaron a concentración de ión metálico y pH definidos (Tabla 4.1, 4.2 y 4.3), a temperatura ambiente ($25\pm 1^\circ\text{C}$), una velocidad de rotación de 200rpm y un tiempo de agitación de 30 y 60 minutos.

El pH de trabajo para cada solución fue regulado por la adición de ácido clorhídrico 1.25 N y/o hidróxido de sodio al 50%, 20%, 3%, 0.5% y 0.01%, siendo medidos por un pH-metro *Orion* modelo 1346.

En una Balanza Analítica marca Denver, se pesó la quitosana y se introdujo en un matraz Erlenmeyer de 200mL. La masa de quitosana para cada experimento varió dependiendo del metal, siendo de 0.01g para el hierro, y 0.2g para el cobre y zinc. Seguidamente, 40mL de una solución del ión metálico fue adicionado al matraz, y éste se colocó en un shaker o agitador rotatorio por un tiempo determinado (ver Figura 4.5). Al finalizar el experimento, la muestra fue filtrada al vacío y el filtrado fue analizado por Espectrometría de Absorción Atómica con llama. Los métodos utilizados para el análisis de Fe, Cu y Zn en las soluciones se describen en el Apéndice C.2.2.



Figura 4.5 Experimentos de adsorción para hierro, cobre y zinc respectivamente en quitosana.

4.3.3 Isotermas de Adsorción.

Las isotermas se obtuvieron relacionando la capacidad de adsorción del adsorbente (q_{eq}) y la concentración final del ión metálico en el equilibrio (C_{eq}). La capacidad de adsorción se calculó mediante la siguiente ecuación.

$$q_{eq} = \frac{(C_o - C_{eq})V}{M} \quad (\text{Ec. 4.5})$$

Donde q_{eq} es la capacidad de adsorción de la quitosana (mg/g), C_o es la concentración inicial de cada metal en las soluciones (mg/L), C_{eq} es la concentración final de cada metal en el equilibrio (mg/L), V es el volumen de las soluciones de ión metálico (L) y M es la masa de quitosana utilizada en cada experimento (g).

4.3.3.1 Isoterma de Freundlich.

Para obtener las isotermas de Freundlich se graficó el logaritmo de la capacidad de adsorción (q_{eq}) versus el logaritmo de la concentración final del ión metálico en la solución (C_{eq}). Mediante la ecuación se obtuvieron los valores de k_f y n_f .

$$\log q_{eq} = \log k_f + n_f \log C_{eq} \quad (\text{Ec. 4.6})$$

Donde k_f (L/g) y n_f (es usualmente < 1), son constantes empíricas de Freundlich.

Con los datos de la capacidad de adsorción de la quitosana, la concentración final del metal en el equilibrio y los valores de k_f y n_f , se obtuvo un modelo de la isoterma de Freundlich para cada ión metálico por medio de la siguiente ecuación.

$$q_{eq} = k_f C_{eq}^{n_f} \quad (\text{Ec. 4.7})$$

4.3.3.2 Isoterma de Langmuir.

Para obtener estas isotermas se graficaron los datos de la concentración final del metal en el equilibrio (C_{eq})/la capacidad de adsorción de la quitosana (q_{eq}) versus los datos de la concentración del metal en el equilibrio (C_{eq}). Los valores numéricos de la capacidad máxima de adsorción del metal en la quitosana $q_{e,max}$ (mg/g) y la constante de ligamiento b (L/mg) son obtenidos de la pendiente y la intersección de la forma lineal de la isoterma de Langmuir:

$$\frac{C_{eq}}{q_e} = \frac{1}{q_{e,max}} C_{eq} + \frac{1}{q_{e,max}b} \quad (\text{Ec. 4.8})$$

Con los datos de la capacidad de adsorción q_{eq} (mg/g), la capacidad máxima adsorbida por la quitosana q_{meq} (mg/g), la constante de ligamiento b (g/L) y la concentración final del metal en el equilibrio C_{eq} (mg/L), se obtiene el modelo de la isoterma de Langmuir mediante la ecuación.

$$q_{eq} = \frac{q_{meq} b C_{eq}}{(1 + b C_{eq})} \quad (\text{Ec. 4.9})$$

4.3.4 Caracterización Físicoquímicas de las Colas Cianuradas.

La caracterización físico-química se basó en el análisis de pH, temperatura, sólidos suspendidos totales y análisis químico de especies metálicas. El análisis de pH, temperatura y potencial redox se realizó in situ, por medición directa de la muestra (ver Apéndice C.1). En la Tabla 4.4 se muestra la descripción del método utilizado para cada análisis.

4.3.5 Remoción de Fe, Cu y Zn en muestras de Relave Cianurado con Quitosana

Para el estudio de remoción de los iones metálicos con quitosana se utilizaron cuatro muestras de colas cianuradas: 2 muestras de la descarga y 2 muestras la Pila Santa Rosa. Las condiciones experimentales fueron las siguientes: pH de 6, 0.2g de quitosana, 60 minutos de tiempo de agitación y 200rpm de velocidad de agitación.

El número total de experimentos realizados para cada metal fue de 4, realizándose dos replicas para cada punto de muestreo. Se utilizó el mismo procedimiento descrito en acápite 4.3.2.2 para los experimentos de adsorción.

La determinación de las concentraciones de los iones metálicos en las soluciones filtradas se realizó por Espectrofotometría de Absorción Atómica (Ver Apéndice C.2.2).

Tabla 4.4 Descripción de Métodos utilizados para la Caracterización Físico-Química.

Parámetro	Método	Equipo
pH Temperatura Potencial Redox	Electrométrico Electrométrico Electrométrico	WTW pH 330i/set WTW pH 330i/set WTW pH 330i/set
Sólidos Suspendidos Totales	Gravimétrico	Horno PRESICION
Arsénico Mercurio	Generación de Hidruros Generación de Hidruros	GBC HG 3000 GBC HG 3000
Hierro Cobre Zinc Aluminio Calcio Magnesio Manganeso Plomo Potasio Sodio	Absorción con Luz UV Absorción con Luz UV Absorción con Luz UV Absorción con Luz UV Absorción con Luz UV Absorción con Luz UV Absorción con Luz UV Absorción con Luz UV Absorción con Luz UV Absorción con Luz UV	GBC 932 plus GBC 932 plus GBC 932 plus GBC 932 plus GBC 932 plus GBC 932 plus GBC 932 plus GBC 932 plus GBC 932 plus GBC 932 plus

V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

5.1 Obtención de la Quitosana.

5.1.1 Porcentaje de Quitosana y Quitina.

El porcentaje de quitosana se obtuvo en base a la masa de quitina presente en los caparazones de camarón (ver resultado en el Apéndice D.1, Tablas D.1.1 y D.1.2). El valor promedio del porcentaje de quitosana presente en la quitina sintetizada fue de 35.39% y el de la quitina de 24.54%.

Tabla 5.1 Resultado del porcentaje de quitina y quitosana.

Muestra	% Quitina	% Quitosana
1	26.85	28.83
2	30.36	35.66
3	16.41	41.68

Como se aprecia en la Tabla 5.1, los resultados del porcentaje de quitina para las muestras 1 y 2 presentan poca variación; sin embargo, la muestra 3 presenta menor porcentaje de quitina con respecto a las muestras 1 y 2. Esta diferencia puede deberse a que durante el proceso de separación entre el líquido y el sólido por decantación no se contaba con los medios adecuados para la separación, lo cual provocó más pérdidas de producto.

Por otro lado, aunque se observa diferencia entre los resultados del porcentaje de quitosana, el análisis estadístico (Prueba Q) mostró que no hay diferencia significativa a un 95% de confianza y por lo tanto, no se puede rechazar ningún dato (Skoog, West & Holler, 1995). La diferencia entre estos resultados puede deberse a la dificultad que se tenía para separar el álcali (NaOH 50%) de la quitosana, lo que producía una gran pérdida durante el proceso de desacetilación. Los datos presentados por Agulló et al (2004) muestran un valor del porcentaje de quitina (2.1%) menor que el presentado en este trabajo, mientras que el porcentaje de quitosana es mayor (86%).

5.1.1.1 Determinación del Grado de Desacetilación de la Quitosana

En la Figura 5.1 se muestra el espectro IR de la quitosana obtenida a nivel de laboratorio. De acuerdo con el método usado por Moore & Domzy (2000), el grado de desacetilación se calcula a partir de la fracción entre los picos característicos del oxígeno carboxilo del medio y el estiramiento del nitrógeno-hidrógeno de la quitosana desacetilada.

Como se puede observar en la Figura 5.1, el pico encontrado en 3409cm^{-1} es el pico característico del estiramiento N-H. El ancho del pico puede indicar que hay un estiramiento simétrico y asimétrico, el cual es característico a ambos grupos de amina y amidas. En 1654cm^{-1} hay un pico agudo, el cual es característico para estiramiento del carbonilo (C=O) en un grupo de amida.

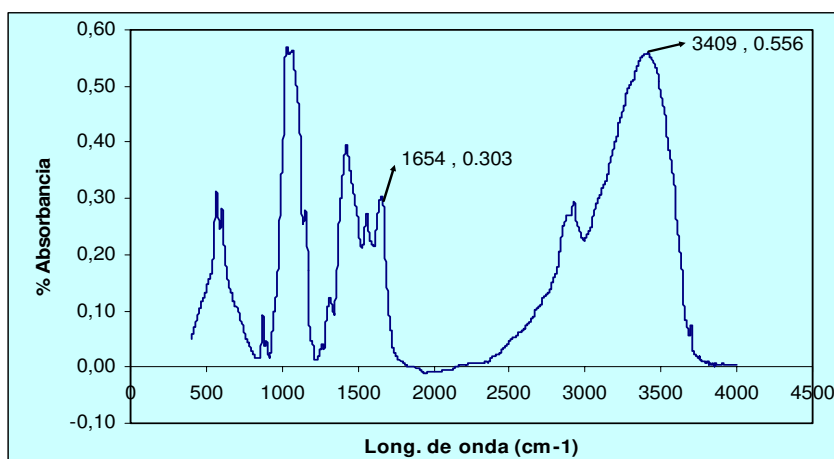


Figura 5.1 Espectro IR de la quitosana producida (CIQA, 2006)

El porcentaje de desacetilación se determinó con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Desacetilación} = 100 - \%N\text{-acetil} \quad (\text{Ec. 5.1})$$

Donde:

$$\%N\text{-acetil} = (A_{1654} / A_{3409}) (100/1.33) \quad (\text{Ec. 5.2})$$

Donde A_{1654} y A_{3409} son los valores de la absorbancia (A) a las longitudes de onda de 1654 y 3409, respectivamente.

Insertando los valores de la absorbancia en la Ec. 5.2, se obtiene:

$$\%N\text{-acetil} = \left(\frac{0.303}{0.556} \right) \left(\frac{100}{1.33} \right) = 49.97\% \quad (\text{Ec. 5.3})$$

$$\% \text{ Desacetilación} = 100 - 49.97 = 50.03\% \quad (\text{Ec. 5.4})$$

Según Agulló et al (2004) los factores que afectan el grado de desacetilación son: la concentración del álcali (NaOH), los tratamientos previos, el tamaño de partícula y la densidad de la quitina. En este caso, se obtuvo un grado de desacetilación de 50.03%, lo cual es bajo en comparación con la quitosana comercial, la cual tiene un grado de desacetilación del 86%; sin embargo, se asemeja al obtenido por Wan Ngah et al (2004) que fue de 55.94%.

Este bajo resultado puede deberse a los tratamientos previos que se le dio a la materia prima para la obtención de quitina y al tamaño de partícula de este material. Cabe señalar que la quitina no se trituró debido a que durante el proceso de desacetilación el material se reducía de tamaño haciendo más difícil la separación del álcali del producto resultante; esto pudo impedir que el álcali actuara por completo en las regiones amorfas del material ocasionando un bajo grado de desacetilación en la quitosana.

5.1.2 Porcentaje de proteínas y cenizas.

En la Tabla 5.2 se presentan los resultados del porcentaje de proteínas y el porcentaje de cenizas (ver resultado en el Apéndice D.1, Tablas D.1.3 y D.1.4). Como puede apreciarse, no hay diferencia significativa entre los resultados obtenidos. El análisis estadístico realizado para los resultados de la proteína corrobora este hecho. El valor promedio de proteínas fue de 8.17% el cual se encuentra por debajo de la composición química normal (13-58%) establecido por Agulló et al (2004).

Tabla 5.2 Resultado del porcentaje de proteínas y cenizas en muestras de caparazón de camarón.

Muestra	% Proteínas	% Cenizas
1	7.89	33.25
2	8.05	34.57
3	8.56	33.14

El bajo rendimiento en las proteínas, puede deberse a varias causas: una agitación inapropiada durante el primer paso de desproteínización, lo cual disminuye el efecto del álcali sobre el caparazón; las condiciones de operación (concentración del reactivo, temperatura y el tiempo de reacción) fueron severas, por lo que se obtuvieron proteínas de bajo peso molecular y esto permitía que la precipitación fuera baja durante la etapa de recuperación al disminuir el pH (4.40-4.53) del líquido decantado; y la falta de clarificación del extracto proteínico mediante un filtro para eliminar las impurezas sólidas.

El análisis estadístico realizado para los datos del porcentaje de cenizas con promedio de 33.65%, no reflejan diferencia significativa. Además, este valor se encuentra en el rango establecido por Agulló et al (2004) que está entre 20-72% para muestras de caparazón de camarón.

5.2 Influencia del pH en el proceso de adsorción de Fe(III), Cu(II) y Zn(II) con quitosana.

El pH y tiempo de agitación son variables importantes en los experimentos de adsorción de Fe, Cu y Zn a nivel del laboratorio. Con los datos experimentales se analizará como afecta o influye cada uno de estos parámetros en la remoción de dichos metales. Posteriormente, estos resultados podrán ser incorporados en la determinación de las isotermas y en los procesos de tratamiento para la eliminación de estos iones metales de las colas cianuradas.

Cabe señalar, que no se realizó un estudio relacionado con la influencia del pH sobre la adsorción de Fe(III) en quitosana, debido a que a $\text{pH} < 3$ la quitosana empezaba a disolverse ocurriendo lo mismo para el Cu y Zn y a $\text{pH} > 4$ las soluciones de Fe(III), a diferentes concentraciones, comenzaba a precipitar. Por tanto, se trabajó solo a pH 4 y un tiempo de agitación de 60 min. Mientras que para el Cu y Zn a $\text{pH} > 6$ las concentraciones también comenzaban a precipitar.

Para el Fe(III), las máximas capacidades de adsorción que se obtuvieron con los datos experimentales fueron de 6.20 y 6.33mg/g correspondiente a la concentración inicial de 3 y 5mg/L respectivamente y para el modelo de Langmuir es de 7.02mg/g (ver Tabla 5.3). El pH de la quitosana con un rango entre 7.5-8, no influyo de forma significativa en el aumento del pH para cada experimento ya que la masa utilizada era muy pequeña (0.01g), así mismo se le determino el pH final a cada una de las muestras filtradas con un rango entre 4.3-4.6.

Como se explicó en el acápite 3.9, el programa Statgraphics se empleó para desarrollar el análisis de varianza (ANOVA) del diseño multifactorial y comprobar la influencia de cada variable en los experimentos. Los resultados mostraron que el Valor-P es mayor de 0.05 para los análisis de varianza de Cu y Zn; por lo tanto, ninguno de los factores o las interacciones tiene un efecto estadístico significativo en la capacidad de adsorción para un nivel de confianza del 95%. (Ver Apéndice B, Tabla B.2.3 – B.2.5 para Cu, y Tabla B.2.7 – B.2.9 para Zn).

5.2.1 Influencia del pH en la adsorción de Cu(II).

Para analizar la influencia que tiene el pH en la adsorción de Cu(II), los experimentos se llevaron a cabo bajo las condiciones descritas en la Tabla 4.2. La Figura 5.2 muestra la capacidad de adsorción máxima del cobre, q_{meq} (mg/g) en función del pH inicial utilizado para cada experimento.

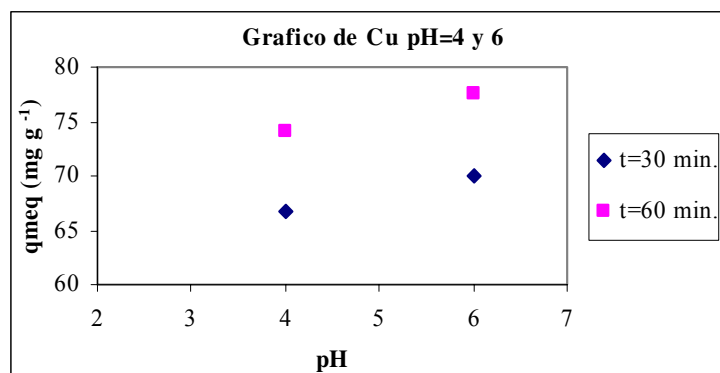


Figura 5.2 Efecto del pH en la adsorción de Cu(II) a diferentes tiempos de agitación.

Como se puede observar, la capacidad de adsorción del cobre incrementa con el aumento del pH; este comportamiento es el mismo para ambos tiempos de agitación. Estos resultados muestran que la mayor capacidad de adsorción del cobre en la quitosana es a pH 6 y un tiempo de agitación de 60 minutos. Según Agulló et al (2004) la cantidad de metal adsorbido depende directamente del pH de la solución y que el rango óptimo para muchos metales está entre 4 y 6. Además, sugiere mantener el pH en estas condiciones, porque a pH mayores, aumenta la turbidez de la solución al hacerse el polímero muy insoluble y de tipo coloidal.

Así también se observa, que el pH de la solución se incrementaba a medida que ocurría el proceso de adsorción de cobre. Al final de cada experimento se encontró que para el pH inicial de 4, el pH final de la solución estaba un rango de 4.5 – 5.02 y para el pH de 6, el

pH final estaba entre 6.33 – 6.85. La causa del incremento del pH en la solución puede deberse a la presencia de impurezas del proceso industrial de obtención de quitosana, o al hinchamiento de la quitosana que causa la ruptura de los enlaces de puente de hidrógeno internos y la protonación de los grupos amino con agua como fuente de protones (Agulló et al, 2004). Estos resultados concuerdan con el trabajo realizado por Ng et al (2002), ya que observaron que el pH de equilibrio de las soluciones de Cu(II) eran considerablemente diferentes de los valor de pH antes de la adición de la quitosana.

Por otra parte, la Figura 5.2 también muestra que las capacidades de adsorción para un tiempo de agitación de 30min son más bajas que las capacidades de adsorción alcanzadas para un tiempo de agitación de 60min. Esto se debe, que a medida que aumenta el tiempo de agitación, las soluciones están mas en contacto con la quitosana, favoreciendo a la adsorción del metal hasta que se alcanza el equilibrio.

Muzarrelli (1977) describe que los metales se combinan con quitosana simultáneamente mediante diferentes mecanismos: intercambio iónico, adsorción física preferentemente superficial y la quelación inter y/o intramolecular con diferentes ligantes. Aunque algunos de estos mecanismos prevalecen más para algún tipo de metales, al mismo tiempos estos mecanismos son acompañados por la aparición de intensa coloraciones entre ellas el color azul para el cobre (ver Figura 4.5).

La prueba de rango múltiple para la capacidad de adsorción versus la variable pH y tiempo (Apéndice B, Tabla B.2.4 y B.2.5) indica que no hay diferencia estadística significativa entre los pH y los tiempos utilizados.

5.2.2 Influencia del pH en la adsorción de Zn.

La Figura 5.3 muestra que la capacidad de adsorción máxima de zinc, q_{meq} (mg/g) disminuye a medida que aumenta el pH inicial de la solución, para los tiempos de agitación estudiados de 30 y 60 min. Los resultados muestran que la mayor capacidad de adsorción para este ión metálico es a pH 4 y un tiempo de agitación de 60min. Aunque éstos resultados varían con los obtenidos para el cobre, concuerdan con lo expresado por Agulló et al (2004) que menciona que el rango óptimo para la adsorción de metales en quitosana se encuentra en un rango de 4 – 6.

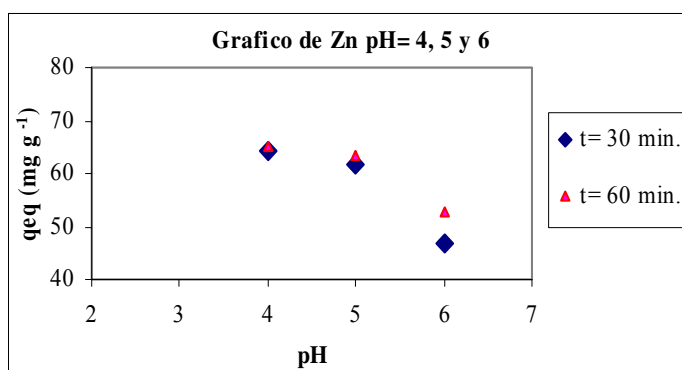
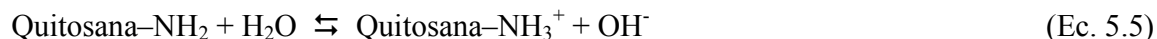


Figura 5.3 Efecto del pH en la adsorción de Zn a diferentes tiempos de agitación.

Otra influencia en estos resultados, puede deberse al pH final o pH de equilibrio de las soluciones. Durante el desarrollo del experimento, el pH de la quitosana modifica el pH inicial en la solución. Para un pH inicial de 4 se alcanzó un pH de equilibrio entre 4.5-4.7, para los pH inicial de 5 y 6 se obtuvieron pH finales o de equilibrio en los rangos de 5.6-5.9 y 6.5-7 respectivamente.

Además, Muzarrelli (1977) considera que la quitosana como polímero básico, reaccionará con el agua de acuerdo a la siguiente ecuación:



Cuando la quitosana se empapa con agua, el pH incrementa ligeramente y la cantidad del ion hidróxido y el catión de la quitosana producido son pequeños. El catión de la quitosana en solución se asocia con un anión para formarse un sitio de intercambio catión de acuerdo a la siguiente ecuación:



Esta ecuación puede representar la forma en que la quitosana reacciona con los metales para llevarse a cabo la adsorción y también está relacionada con la adición de ácidos para regular el pH de la solución.

Por otra parte, la prueba de rango múltiple realizada a la capacidad de adsorción de este metal en quitosana versus la variable pH y tiempo (Apéndice B, Tabla B.2.8 y B.2.9) indica que no hay diferencia estadística significativa entre los pH y los tiempos utilizados.

5.3 Isotermas de adsorción de Fe(III), Cu(II) y Zn(II) con quitosana.

Las isotermas de adsorción para el Fe, Cu y Zn fueron modeladas considerando la ecuación de Langmuir y la ecuación de Freundlich, para comprobar el comportamiento que exhibe el adsorbente.

Los valores numéricos de la máxima capacidad de adsorción (q_{max}) y la constante de la adsorción en el equilibrio de Langmuir (b) para los diferentes iones metálicos fueron obtenidos de la pendiente y la intercepción de la forma lineal de la isoterma de Langmuir (Ec. 4.8). Así también, los valores de las constantes empíricas de Freundlich: K_f (L/g) y n_f (es usualmente < 1), se determinaron a partir de la pendiente y la intercepción de la forma lineal de la isoterma de Freundlich (Ec. 4.6). Estos datos se muestran en la Tabla 5.3.

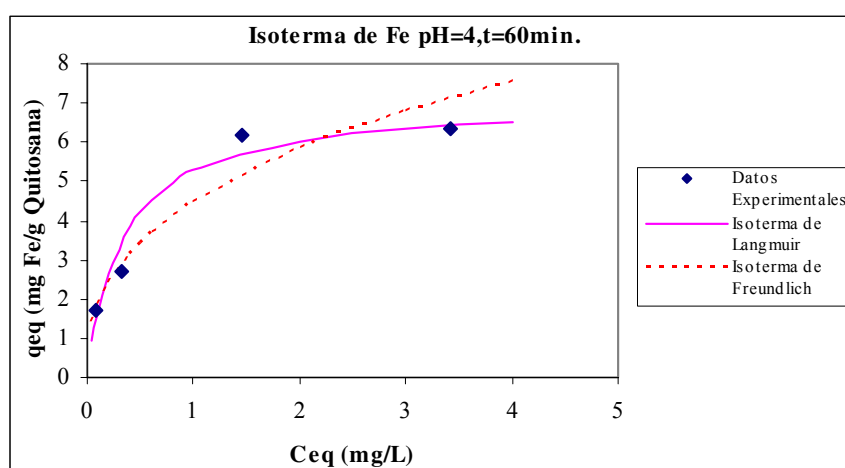
Los valores de la máxima capacidad de adsorción de los iones metálicos estudiados de la Tabla 5.3 revela que la quitosana producida a nivel de laboratorio tiene una buena capacidad para adsorber Cu(II) y Zn(II); sin embargo, ésta es más baja para el Fe(III).

Las Figuras 5.4, 5.5 y 5.6 ilustran la capacidad de adsorción q_{eq} (mg/g) en función de la concentración en el equilibrio C_{eq} (mg/L) para el Fe, Cu y Zn respectivamente, con los datos experimentales y las curvas modeladas de Langmuir y Freundlich.

Tabla 5.3 Constantes de Langmuir y Freundlich para la adsorción de iones metálicos en quitosana y coeficiente de correlación para los datos experimentales.

Metal	pH inicial	Tiempo de agitación (minutos)	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
			q_{meq} (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_f (L/g)	n_f	R^2
Fe	4	60	7.02	0.0464	0.9917	4.48	0.3788	0.9586
Cu	4	30	66.67	0.1682	0.9903	11.26	0.3147	0.8929
		60	74.07	0.1449	0.9893	11.72	0.3345	0.9043
	6	30	69.93	0.1173	0.9965	11.43	0.3341	0.9505
		60	77.52	0.0689	0.9976	15.03	0.3091	0.9628
Zn	4	30	64.10	0.4787	0.9860	8.05	0.3385	0.9863
		60	64.94	0.2799	0.9910	11.10	0.2967	0.9928
	5	30	61.73	0.4400	0.9883	8.21	0.3338	0.9933
		60	63.29	0.2853	0.9930	10.53	0.3022	0.9932
	6	30	46.95	0.3754	0.9959	9.30	0.2675	0.9842
		60	52.63	0.2370	0.9953	12.17	0.2460	0.9637

La Figura 5.4 revela que la isoterma obtenida con los datos experimentales para la adsorción de Fe(III) en quitosana, se ajusta al modelo de Langmuir, ya que el valor de su coeficiente de correlación R^2 (0.9917) es mayor que el coeficiente de correlación de Freundlich R^2 (0.9586), ver Tabla 5.3. Por lo tanto, se puede decir que la adsorción de Fe(III) se realiza a través de monocapas, tal como lo predice la isoterma de Langmuir.

**Figura 5.4 Isotermas de adsorción de Fe a pH 4, con un tiempo de agitación de 60min y concentración inicial del ión metálico de 0.5–5mg/L.**

Agulló et al (2004) describe que en este tipo de isoterma la capacidad de adsorción (q_{eq}) se incrementa constantemente hasta alcanzar el límite de adsorción (tal como se observa en la Figura 5.4), momento en que se formó una monocapa completa. Además, este modelo se aplica mediante la adsorción química y se observa en materiales microporoso como la quitosana.

Wan Ngah et al (2004) realizaron estudios para analizar el efecto en la adsorción de Fe(III) con distintos tipos de quitosana, entre ella quitosana comercial. Estos experimentos se llevaron a cabo con 0.010g, concentración inicial entre 2-14 mg/L, un rango de pH 3-5, con un tiempo de agitación de 30 minutos. Las isotermas calculadas con los datos experimentales se ajustaron al modelo de Langmuir, ya que el valor del coeficiente de correlación R^2 para Langmuir es mayor (0.9986), que la calculada para Freundlich (0.7730), lo que se asimila mucho al resultado obtenido para este trabajo.

La Figura 5.5 se muestran las isotermas de adsorción obtenidas para los datos experimentales de Cu(II) en quitosana; así como también, las isotermas modeladas con las ecuaciones de Langmuir y Freundlich.

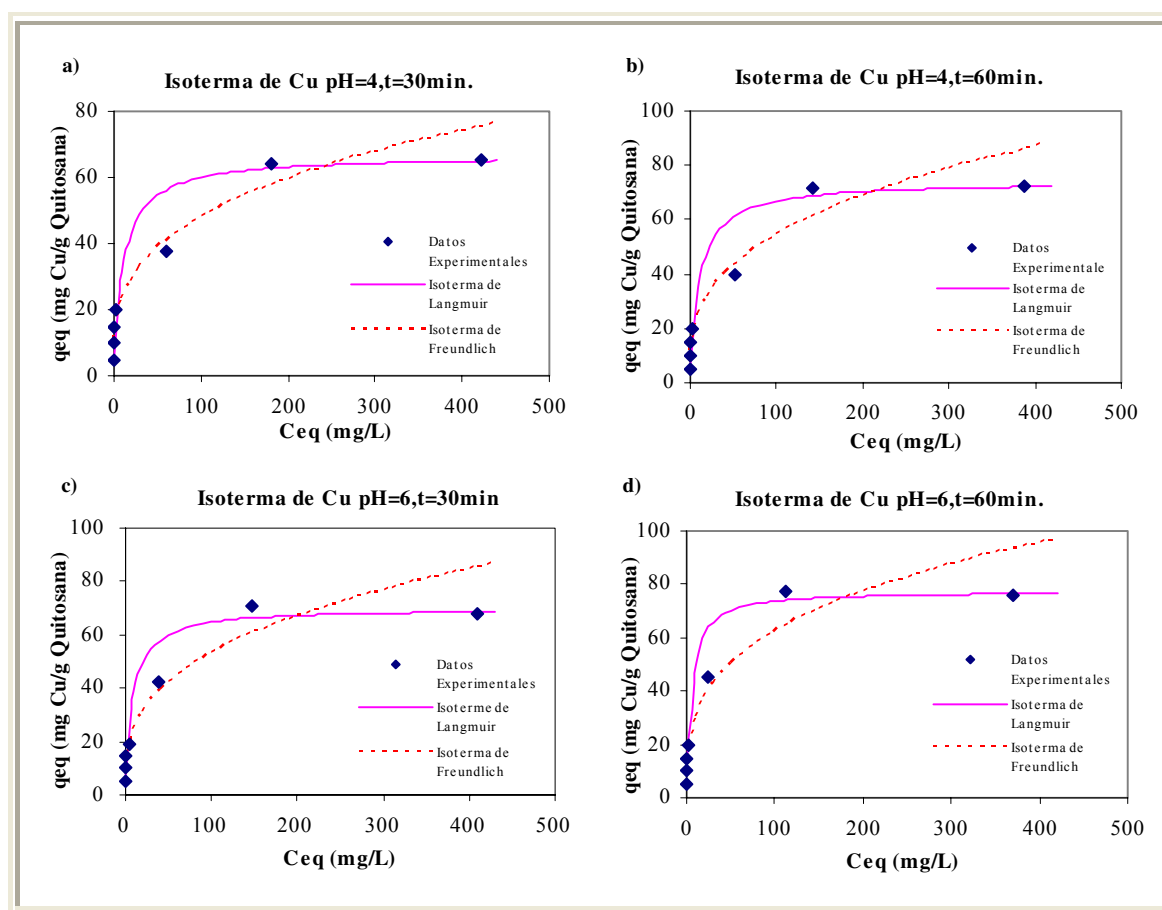


Figura 5.5 Isotermas de adsorción de Cu(II) a pH 4 y 6, con tiempos de agitación de 30 y 60 minutos y concentraciones iniciales del ión metálico de 25–750 mg/L.

Como se puede observar en la Tabla 5.3, para todos los casos de estudios, los coeficientes de correlación para el modelo de Langmuir fueron mayores que para el modelo de Freundlich, y se acercan más a 1. Por lo tanto, se puede considerar que las isotermas obtenidas con los datos experimentales (ver gráficos en la Figura 5.5) se ajustan al modelo de Langmuir y por consiguiente la adsorción de Cu a pH 4 y 6, a tiempos de agitación de 30 y 60 minutos puede darse a través de monocapas.

El proceso de adsorción de Cu(II) usando quitosana como bio-adsorbente, se llevará a cabo después de que ambos componentes estuvieron en contactos, y alcanzarán un equilibrio cuando la velocidad de adsorción y desorción se vuelvan iguales. Este momento de equilibrio se puede representar por medio de la ecuación (Agulló et al, 2004):



Los resultados obtenidos en este trabajo, concuerdan con un estudio realizado por Ng et al (2002) con quitosana comercial, a pH inicial de 3.50 y 4.50, donde las isotermas que obtuvieron, con los datos experimentales, tuvieron un mejor ajuste con el modelo de Langmuir.

Así también, la Tabla 5.3 muestra que las constantes de Langmuir y Freundlich para la adsorción de Zn en quitosana a diferentes pH (4, 5 y 6) y tiempos de agitación (30 y 60 min.). Estos resultados revelan que a pH 4 y 5 los valores de los coeficientes de correlación R^2 son ligeramente mayores para el modelo de Freundlich. Por consiguiente, la adsorción del Zn en la quitosana a estos pH puede ser principalmente por multicapas. Por otro lado, a pH 6 los coeficientes de correlación R^2 de Langmuir (0.9959 y 0.9953) son mayores que los coeficientes de correlación R^2 de Freundlich (0.9842 y 0.9637). Por lo tanto, el mecanismo de adsorción de este ión metálico en quitosana es por monocapas.

La Figura 5.6 muestra las isotermas con los datos experimentales y las isotermas modeladas con las ecuaciones de Langmuir y Freundlich para la adsorción de Zn en quitosana. A pH 4 y 5, los datos experimentales se pueden ajustar tanto al modelo de Langmuir como al modelo de Freundlich (ver gráficos 5.6.a, 5.6.b, 5.6.c y 5.6.d de la Figura 5.6); mientras que a pH 6, hay un mejor ajuste de los datos experimentales con el modelo de Langmuir (ver gráficos 5.6.e y 5.6.f de la Figura 5.6).

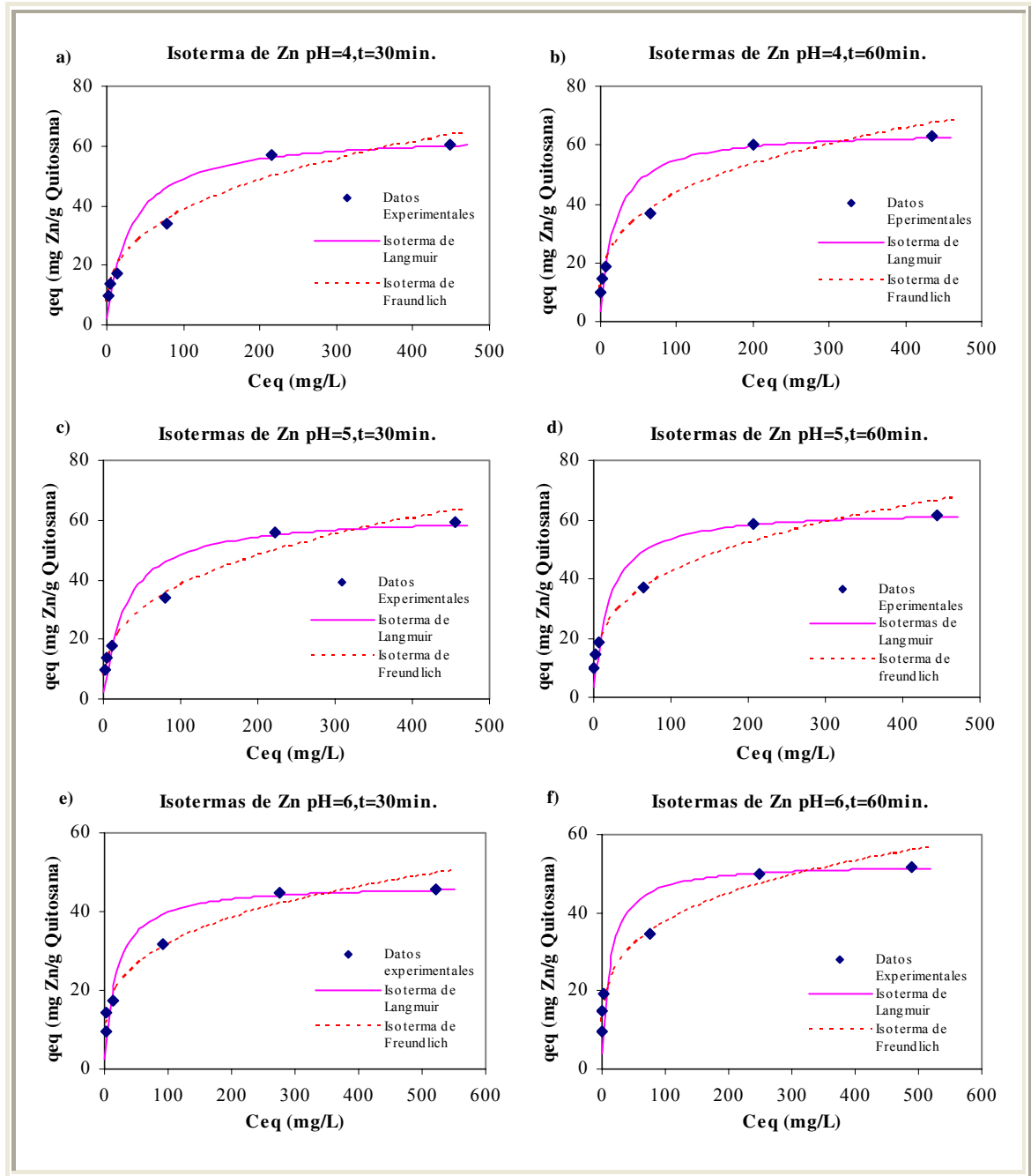


Figura 5.6 Isotermas de adsorción de Zn a pH de 4, 5 y 6, tiempos de agitación de 30 y 60 minutos, con concentración inicial del ión metálico de 50–750mg/L.

5.4 Caracterización Físico-Química de las soluciones de las colas cianuradas de la Mina El Limón.

5.4.1 Caracterización Física.

Las propiedades físicas de las colas se determinaron in situ. En la Tabla 5.4 se muestran los valores en promedios para los diferentes parámetros físicos (ver resultados en el Apéndice D.2.1).

Tabla 5.4 Resultados de las propiedades determinadas in Situ

Parámetro	Punto de Descarga	Punto de la Pila	Valor ¹ Recomendado por MARENA
pH	9.00	7.73	6-9
Temperatura (°C)	32.05	31.60	40
Potencial redox (mV)	-165.85	-57.05	---
Sólidos Suspendidos Totales (mg/L)	1162.00	991.00	50

¹ Rangos y Límites Máximos Permisibles Promedio Diario.

5.4.1.1 pH, Temperatura y Potencial Redox.

Los valores promedios de pH (9 y 7.3) encontrados en los puntos de muestreo, se encuentran dentro de las normas establecidas para residuos líquidos y sólidos provenientes de las industria mineras (MARENA, 2001). Sin embargo, los valores promedios de la temperatura (32.05 y 31.60 °C) se encuentran muy por debajo del valor recomendado. Estos datos se asemejan al obtenidos por Benavente (2004), el cual obtuvo un valor promedio de pH para la descarga y la pila de 9.38 y 8.57 respectivamente y un valor promedio de temperatura para la descarga de 39 °C y la pila de 35.62 °C.

Por otra parte, los datos negativos del potencial redox (ver Tabla 5.4) indican que las condiciones en las que se encuentran las muestras son reductoras.

5.4.1.2 Sólidos Suspendidos Totales (SST).

Los sólidos suspendidos totales están comprendido por minerales, coloides y otros materiales no visibles pero que afectan la calidad de cualquier sustancia. En el caso de las colas por ser un material compuesto por arena, limos, y arcilla (Benavente, 2004), contienen elevadas concentraciones de sólidos suspendidos. Esto se puede apreciar en la Tabla 5.4, donde las concentraciones de SST de 1162 y 991 mg/L para la descarga y un punto de la pila respectivamente, son más altas que el valor recomendado por Marena5 (ver resultados en el Apéndice D.2.2).

5.4.2 Caracterización Química.

La determinación de metales a las muestras de colas cianuradas por espectrofotometría de absorción atómica, involucró el análisis de hierro, cobre, zinc, aluminio, calcio, magnesio,

manganeso, plomo, potasio, sodio, arsénico y mercurio. Los valores de la concentración promedio se presentan en la Tabla 5.5 (ver resultados en el Apéndice D.2.3)

Algunos valores encontrados en las muestras de la descarga y en un punto de la presa de colas fueron comparados con los límites establecidos para metales en suelo de uso agrícola por la Agencia de Protección Ambiental de E.U. (USEPA), debido al interés de la empresa de darle utilidad a las pilas de colas.

Tabla 5.5 Caracterización química de las colas cianuradas de la Mina el Limón.

Metal	Punto de Descarga	Punto de la Pila	Valor Recomendado por MARENA¹
Hierro (mg/L)	2.11	0.91	5.0
Cobre (mg/L)	5.36	0.34	0.5
Zinc (mg/L)	0.23	0.07	1.0
Aluminio (mg/L)	1.82	1.51	2.0
Calcio (mg/L)	234.33	141.96	---
Magnesio (mg/L)	0.21	1.40	---
Manganeso (mg/L)	0.02	ND	2.0
Plomo (mg/L)	0.34	0.11	2.0
Sodio (mg/L)	188.21	280.95	---
Potasio (mg/L)	24.55	33.13	---
Arsénico (µg/L)	34.73	60.70	32000 ²
Mercurio (µg/L)	35.42	1.70	9000 ²

¹ Límites Máximos Permisibles Promedio Diario para la Industria Minera.

² Valor recomendado por la USEPA para suelo agrícola.

Los resultados muestran que las concentraciones de hierro y zinc, en la descarga y en la pila, están bajas con respecto a las normas establecidas por MARENA. Para el caso del cobre se observa que la concentración de este ión metálico en la pila esta por debajo de las normas, mientras que la concentración en el punto de descarga (5.36 mg/L) sobrepasa los límites establecidos por MARENA. Estos datos son, en su mayoría, menores que los obtenidos por Benavente (2004), y en el caso del hierro se asemeja a la concertación obtenida para el hierro para un punto de la pila (0.92 mg/L).

Las concentraciones de aluminio son similares en ambos puntos de muestreo (1.82 y 1.51 mg/L), encontrándose dentro de los límites permitidos que es de 2.0 mg/L. El nivel de calcio se encuentra alto (234.33 y 141.96 mg/L), esto se debe al tipo de material, que posee alto contenido de carbonato de calcio (CaCO₃) Benavente (2004); sin embargo, no se dispone de normas internacionales (USEPA) ni del MARENA. Esto mismo pasa con el magnesio aunque las concentraciones de este metal son muchos mas bajas de 0.21y 1.40 mg/L, siendo la concentración en el punto de descarga más bajo que en el punto de la pila. La concentración de manganeso en el punto de descarga se encuentra muy por debajo del

límite recomendado que es de 2mg/L y en el punto de la pila no fue detectado por lo que puede ser menor que el grado de detección que es de <0.0027mg/L.

Por otro lado, la concentración de plomo en ambos puntos (0.34 y 0.11mg/L) no superan los límites recomendados por MARENA que es de 2.0mg/L. Además, se puede observar que el sodio (188.21 y 280.95 mg/L) y el potasio (24.55 y 33.13mg/L) presentan mayor concentración en el punto de la pila que en la descarga. Estos metales se presentan en la naturaleza con un factor de 2-5 y al igual que en el caso del calcio y magnesio no se dispone de normas internacionales ni del MARENA. El nivel de arsénico en el punto de la pila (60.70 µg/L) es el doble que en la descarga (34.73µg/L) pero ambas concentraciones se encuentra muy por debajo de lo permitido que es 32000µg/l. Así mismo, la concentración máxima de mercurio fue de 35.42 µg/L, lo cual está muy lejos del límite (9000µg/L) y la mínima encontrada es de 1.70µg/L.

A pesar que todas las concentraciones de los metales analizados se encuentran por debajo de los límites recomendados por MARENA o la USEPA (excepto el cobre en el punto de descarga), estos datos no son concluyentes, dado que el volumen de muestra tomada para analizar es muy pequeña comparada con el volumen de material que se deposita diariamente. Para el caso del punto de la pila el material analizado corresponde a un punto cercano a la orilla y en la parte superficial de la presa. Estos resultados no pueden establecer la posibilidad de darles un uso agrícola a las colas, ya que solo corresponden una caracterización inicial de los niveles de metales en el material. Sin embargo, es posible la utilización de plantas en las pilas de colas antiguas con el fin de disminuir la concentración de estos metales a través de la fitoremediación.

5.5 Remoción de Fe, Cu y Zn de soluciones de colas cianuradas de la Mina El Limón con Quitosana.

En la Tabla 5.6 se muestran los resultados de los experimentos de remoción para Fe, Cu y Zn en muestras de colas cianuradas usando quitosana.

Se puede observar que la remoción de hierro con la quitosana fue de un 100% en todos los puntos de muestreo. Por otro lado, la remoción de cobre fue de 100% en las muestras de la pila donde la concentración inicial de este ión metálico fue menor que en los puntos de descarga; aunque en estas muestras, se logró un alto porcentaje de remoción de cobre (97.78 y 97.73%).

En el caso del zinc, se obtuvo un bajo porcentaje de remoción (42.42%) en el punto número dos de la descarga. Sin embargo, se alcanzó la máxima adsorción de este ión metálico (100%) en los demás puntos.

Cabe señalar la posibilidad que en los puntos donde la concentración final de estos tres metales no fue detectada (ND), estén muy por debajo de los límites de detección del metal o el grado de sensibilidad que son <0.06, <0.035 y <0.01 mg/L de hierro, cobre y zinc respectivamente. Así mismo, que en las colas cianuradas se encuentran contenidas otras especies metálicas que pueden competir por el sitio de adsorción en la quitosana

Tabla 5.6 Resultados Experimentales del análisis de Fe, Cu y Zn en las colas cianuradas.

Lugar	No. de Muestra	Concentración Inicial (mg/L)	Concentración Final (mg/L)	% Remoción
Metal	Hierro			
Descarga	1	1.63	ND	100
	2	2.58	ND	100
Pila	1	0.21	ND	100
	2	1.62	ND	100
Metal	Cobre			
Descarga	1	4.98	0.11	97.78
	2	5.74	0.13	97.73
Pila	1	0.21	ND	100
	2	0.47	ND	100
Metal	Zinc			
Descarga	1	0.13	ND	100
	2	0.33	0.19	42.42
Pila	1	0.10	ND	100
	2	0.04	ND	100

*ND: no detectado

5.6 Desorción de Cu y Zn de la quitosana.

Aunque el proceso de desorción del ión metálico de la quitosana no era parte de los objetivos de este trabajo, se hicieron estudios preliminares para comprobar si la quitosana regenerada podía ser reutilizada. La parte experimental para la desorción de Cu y Zn se llevó a cabo con el mismo procedimiento usado en los experimentos de adsorción (paso 4.3.2.2). Para ello, se utilizaron 25mL de una solución de Sulfato de amonio 0.1N, a pH de 1; esta solución se puso en contacto con 1g de quitosana conteniendo el ión metálico, por un tiempo de agitación de 1 hora.

Los resultados se muestran en la Figura 5.6. Como se puede observar en esta figura, las concentraciones del ión metálico recuperado en las soluciones de sulfato de amonio, en el primer tratamiento, son altas; sin embargo, las concentraciones iban disminuyendo a medida que se repite el proceso hasta alcanzar valores cercanos a cero. La desorción de Cu(II) con sulfato de amonio es mayor, aproximadamente de un 90% y la desorción del Zn fue aproximadamente del 80%.

Agulló et al (2004), llevo a cabo experimentos de desorción de cobre de la quitosana a través de un sistema de columnas continuas. Empleo ácido sulfúrico 2M, al graficar los

datos obtenidos (concentración de Cu mg/L vs tiempo min.), observo que al inicio del proceso de desorción, los eluatos salen con un alto contenido del metal y a lo largo del tiempo, este contenido disminuye hasta tender a un valor cercano a cero. El cual se asemeja con los resultados en este trabajo. El uso de ácido sulfúrico se debe a que tiene suficiente fuerza ácida para provocar la liberación del cobre de su asociación química y/o física con el quitosana.

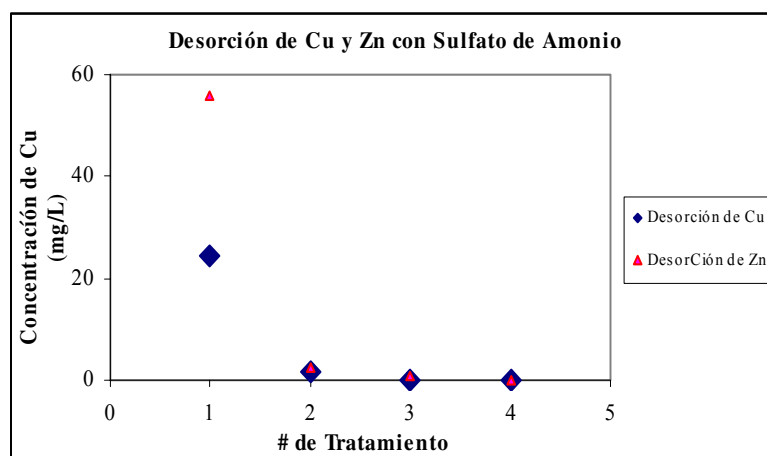


Figura 5.7 Desorción de Cu y Zn contenida en la quitosana.

Al comprobar experimentalmente si la quitosana regenerada era capaz de adsorber el ión metálico, se obtuvo que la adsorción del metal en el adsorbente fue nula. Para explicar este comportamiento, se procedió a realizar un análisis espectral a la quitosana regenerada. La Figura 5.7 muestra los espectros IR de la quitosana regenerada y de la quitosana sin utilizar. Al comparar los espectro IR de ambas quitosanas, se observa una diferencia significativa entre ambas. Apreciándose, que la quitosana regenerada cambia su estructura original, lo cual hace que pierda su capacidad de adsorción.

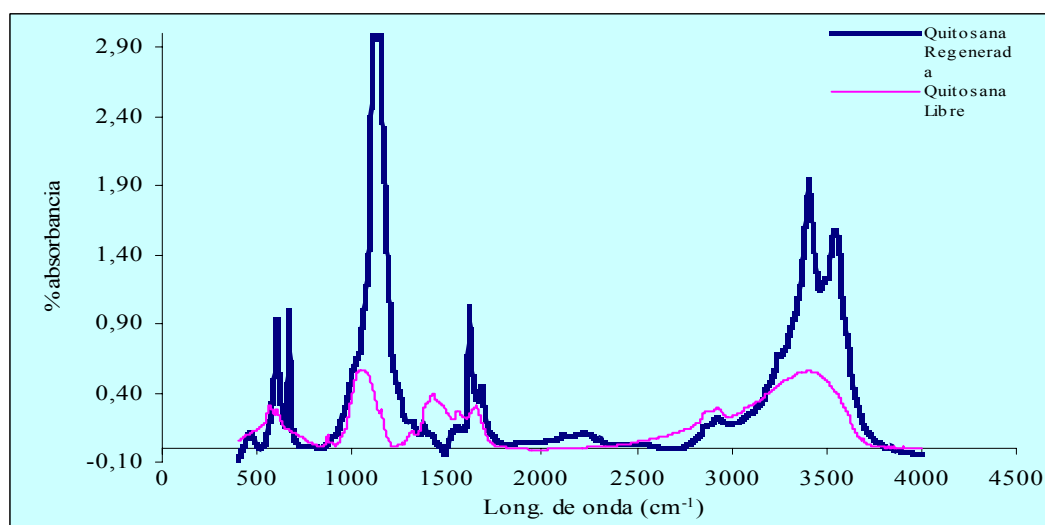


Figura 5.8 Espectros IR de la quitosana regenerada y de la quitosana libre (CIQA, 2006).

VI. CONCLUSIONES.

Se les determinaron al caparazón de camarón los porcentajes en promedio de proteínas y cenizas de 8.17% y 33.65% respectivamente. Así mismo el promedio del porcentaje de quitina fue de 24.54% y el porcentaje de quitosana en base al porcentajes de quitina fue de 35.39%. Por otro lado el grado de desacetilación determinado para la quitosana producida es de 59.03%, el cual es bajo comparado con el grado de desacetilación que tiene la quitosana producida a nivel comercial.

La máxima capacidad de adsorción para el Fe a pH 4 y 60 minuto fue de 7.02 mg g⁻¹. La mayor adsorción de cobre fue a pH 6, donde la capacidad de adsorción máxima (q_{meq}) fue de 69.93 y 77.52 mg/g quitosana, para los tiempos de agitación de 30 y 60 min., respectivamente. Para el zinc, la mayor adsorción se dio a pH 4 con un q_{meq} de 64.10 y 64.94 mg/g quitosana, para 30 y 60 min., respectivamente. Aunque el tiempo de agitación fue un factor considerado, no tuvo mucha influencia en los experimentos de adsorción de cobre y zinc, ya que los valores de la capacidad de adsorción máxima calculados están muy cercanos para ambos tiempos. La capacidad de adsorción de los iones metálicos en la quitosana sigue la secuencia Cu>Zn>Fe.

La adsorción de hierro, cobre y zinc dependen fuertemente del pH de la solución. Se observa que para el cobre la adsorción aumenta con el incremento del pH por lo que se puede considerar que el mecanismo predominante en la remoción de este metal es por adsorción. Para el caso del zinc, el comportamiento fue diferente ya que la mayor adsorción fue a pH 4. En este caso, se puede suponer que el mecanismo de adsorción puede ocurrir por intercambio catiónico entre las especies acuosas del zinc a ese pH y los grupos aminos existentes en la estructura de la quitosana.

Las isotermas de adsorción del hierro(III) y cobre(II) en quitosana se ajustan mejor al modelo de Langmuir por lo que se considera que la adsorción de estos iones metálicos se da por monocapas. En cambio para el zinc, solo a pH 6 la adsorción es por monocapa; mientras que a pH 4 y 5, las isotermas con los datos experimentales se ajustan al modelo de Freundlich.

Los Sólidos Suspendidos Totales (SST) se encuentran por encima de las normas establecidas (1162.00 y 991.00 mg/L), para la descarga y un punto de la pila respectivamente. En el caso del pH, Temperatura y Potencial Redox se encuentran por debajo de las normas. Por otra parte las especies metálicas analizadas se encuentran en su totalidad por debajo de las normas, resultando solo para el cobre en el punto de descarga por encima de las normas con 5.36 mg/L.

La quitosana se puede utilizar como absorbente en la remoción de hierro, cobre y zinc de colas cianuradas de plantas mineras, ya que este material tiene la capacidad de adsorber entre 90-100%, reduciendo las concentraciones de estos metales hasta niveles no tóxicos.

La desorción con Sulfato de amonio para el Cu y Zn fueron de 80 y 90% respectivamente. Si embargo, la quitosana regenerada con esta sal no puede ser reutilizada como adsorbente, debido a que pierde su capacidad de adsorber los iones metálicos de soluciones acuosas.

VII. RECOMENDACIONES

Para continuar futuros estudios relacionados con la obtención y el uso de la quitosana como material absorbente se recomienda lo siguiente:

- Determinar los parámetros óptimos para el proceso de obtención de la Quitosana: concentración del álcalis, ácido clorhídrico y agentes blanqueadores, temperatura y tiempo de agitación.
- Para incrementar el porcentaje de quitosana se recomienda utilizar un equipo adecuado de separación que retenga la mayor cantidad de quitosana o enjuagar la solución (álcali con quitosana) con agua destilada caliente hasta que la concentración del álcali disminuya a niveles mínimos y separar la quitosana por sedimentación.
- Realizar experimentos previos para determinar las mejores condiciones de trabajo tales como: masa de quitosana, concentraciones de ión metálico en solución, tiempos de agitación, pH óptimo de adsorción, velocidad de flujo.
- Estudiar la cinética de adsorción de Fe, Cu y Zn en quitosana en columnas y por agitación, para evaluar la concentración del ión metálico y el tamaño de partícula.
- Realizar muestreos en la pila Santa Rosa a mayor profundidad, tanto en invierno como en verano, para tener una mejor representatividad en los resultados.
- Usar otros tipos de agentes químicos tales como: NaOH, NaCl y HCl, con el propósito de determinar el más adecuado para obtener el mayor porcentaje de desorción del ión metálico, y que regenere la quitosana sin que cambie sus propiedades adsorbentes.

VIII. NOMENCLATURA

<i>A</i>	longitudes de onda	cm ⁻¹
<i>b</i>	Constante de ligamiento	L/mg
<i>C</i>	concentración	mg/L
<i>K</i>	constantes empíricas	L/g
<i>K</i>	valor obtenido de la grafica	g/L
<i>M</i>	masa de quitosana utilizada en cada experimento	g
<i>n</i>	constantes empíricas	-
<i>q</i>	Capacidad de adsorción	mg/g
<i>R</i> ²	coeficiente de correlación de Langmuir y Freundlich	-
<i>V</i>	volumen de las soluciones de ión metálico	L
<i>W</i>	peso	g

Subíndice

Cápsula	Plato de porcelana
c+st	Plato de porcelana + peso de residuo seco
<i>eq</i>	final de cada metal en el equilibrio
<i>f</i>	Freundlich
<i>meq</i>	máxima del metal adsorbida por la quitosana
<i>st</i>	residuo seco
<i>o</i>	inicial de cada metal en las soluciones

IX. BIBLIOGRAFÍA

Agulló, E. (2004). **Introducción al Quitosano como aditivo alimentario**, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Argentina. http://www.educ.ar/educar/superior/biblioteca_digital/verdocbiblio1.jsp?url=S_BD_CONG_RESOQUIMICA/SEM8.HTM&Padre=. [Consultado: 20 de Noviembre 2004]

Agulló E., Mato R., Tapia C., Heras A., San Román J., Argüelles W., Goycoolea F., Mayorga A., Nakamatsu J., Pastor A. (2004). **Quitina y Quitosana: Obtención, Caracterización y Aplicaciones**. Facultad de Ciencias e Ingeniería, Pontificia Universidad Católica del Perú, 1^{ra} Edición. Perú, Fondo Editorial, pp. 111-140, 237-238, 246-248.

Benavente, M. y S. Fuentes. (1987). **Capacidad de Fijación de los Metales por la Quitosana**. Monografía para optar al título de Licenciado en Química, Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua. León, Nicaragua.

Benavente, M. (2004). **Especiación de cianuro y componentes relacionados en lavados de colas cianuradas de minerales de oro**. Tesis para optar al grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería, Mención Química, Universidad de Chile, Chile.

Calderón, H. (2001). **Estudio del Transporte Líquido en las Colas Procedentes del Proceso de Extracción de Oro de la Mina El Limón**. Monografía para optar al título de Ingeniero Químico, Universidad Nacional de Ingeniería, Managua, Nicaragua.

Crockford, H. y S. Knight, S. (1964). **Fundamentos de Fisicoquímica**. 2^{da} ed., México, Editorial Continental, S.A., pp. 385-391.

Castellán, G. W. (1987). **Fisicoquímica**. Universidad de Maryland. 2^{da} ed., México, Editorial Addison Wesley Iberoamericana S.A., pp. 452-455.

Daniels, A. (2004). **Determinación de Isotermas de Adsorción**. Físico-química. <http://www.monografia.com/trabajo14/esquema.shtm/#top>. [Consultado: 25 de Noviembre 2004]

Dambies, L., Vincent, T., Guibal, E. (2002). **Treatment of Arsenic-Containing Solutions Using Chitosan Derivatives: Uptake Mechanism and Sorption Performances**. Water Research Vol. 36, pp.3699-3710.

Elson, C.M., Davies, D. H., Hayes, E. R. (1980). **Removal of Arsenic from Contaminated Drinking Water by a Chitosan/Chitin Mixture**. Saint Mary's University, pp 1307-1311.

Hernández A, (1998). **Residuo de las Industrias Camaroneras. ¿Contaminantes o Materia Prima?** <http://www.hemerodigital.unam.mx/ANUIES>. [Consultado: 25 de Noviembre 2004]

Hultberg, M. y B. Wahlund. (1997). **Infiltration and Washing of Cyanide Containing Gold Ore Tailing in Nicaragua**. Tesis de Maestría, Royal Institute of Technology, Suecia.

Kirk, R. E. (1961). **Enciclopedia de Tecnología Química**. 1^{era} ed., México, Editorial Hispano-Americana, pp. 423-428.

Ministerio de Fomento, Industria y Comercio (MIFIC, 2003)

Ministerio del Ambiente y Recursos Naturales (MARENA, 2001)

Muzzarelli, L. (1977). **Chitin, Chelation of Metal Ion**. Pergamon Press, Oxford, pp. 145.

Moore, G. K. y J. G. Domzy. (2000). **Evaluation of Infrared Spectroscopic Techniques for Analysing Chitosan**. Macromolecules Chemistry.

Ng, J. C. Y., Chung, W. H., McKay, G. (Agosto 2002). **Equilibrium Studies of the Sorption of Cu(II) Ions onto Chitosan**. Department of Chemical Engineering., Hong Kong University of Science and Technology., Clear Water Bay., Kowloon., Hong Kong., China.

Lighthall, P., Bruce, I., McLeod, H., (1987). **Tailings management for cyanide leach gold plants**. First International Conference on Gold Mining, Colorado, USA. pp. 382-393.

Lambert, M., Leven, B., Green, R., (2000). **New Methods of Cleaning Up Heavy Metal in Soils and Water**. Hazardous Substance Research Centers. Environmental Science and Technology

Oyarzun, R. y P. Higuera. (2004). **Minerales, Metales, Compuestos Químicos y Seres Vivos**. http://www.ucm.es/info/crismine/Goelogia.Mineral/Mineria_toxicidad.htm. [Consultado: 30 de Noviembre 2004]

Parada, L. G., Crespín, G.D., Miranda, R.E., Katime, I., (2004). **Caracterización de Quitosano por Viscosimetría Capilar y Valoración Potenciométrica**. <http://www.ehu.es/reviberpol/pdf/MAR04/Parada2004.pdf>. [Consultado: 30 de Noviembre 2004]

Rodríguez, J., Prieto, J., Villegas, P., Molinas, S., Hernández, N., Villanuevas, G. (2004). **Estudio de la Adsorción de Ácido Acético en un Producto de la Combustión de Materiales Fibrosos de la Industria Azucarera**. Departamento de Lic. Química, Fac. Química-Farmacia, Universidad Central de las Villas, Santa Clara, Cuba. http://monografias/trabajos15/adsorción-ácido/adsorción-ácido_shtm. [Consultado: 30 de Noviembre 2004]

Westergren, R. (2006). **Arsenic Removal Using Biosorption with Chitosan**. Evaluating the Extraction and Adsorption Performance of Chitosan from Shrimp Shell Waste. (MSc. Thesis). Department of Inorganic Chemistry, Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm, Sweden.

EPA (1994). **Technical Report. Treatment of Cyanide Heap Leaches and Tailing.** USA, pp. 1-4, 9, 16-19, 21.

Santillán, R., (2004). **Estudio del Lavado con Agua del Cianuro Contenido en Colas Auríferas de la Mina El Limón.** Monografía para optar al título de Ingeniero Químico, Universidad Nacional de Ingeniería, Managua, Nicaragua.

Skoog, D., West, D., Holler, F. (1995). **Química Analítica.** Sexta Edición, impreso en México, pp. 84, 85.

Triton Minera S.A., (1998). **Programa de Gestión Ambiental.** El Limón, León, pp. 2-5.

Triton Minera S.A., (2002). Ano IV, XII ed., El Limón-León, pp. 10-11.

Velásquez, L., (2003). **Qitosana en Sistemas Acuoso.** Departamento de Química, Universidad de los Andes. [http://www.ehu.es/reviberpol/pdf/ABRO03/Cristóbal 2003. pdf](http://www.ehu.es/reviberpol/pdf/ABRO03/Cristóbal%202003.pdf). [Consultado: 02 de Diciembre 2004]

van Loon, G. y S. Duffy. (2005). **Environmental Chemistry**, 2^{da} ed., Published in the United State by Oxford University Press inc., New York, pp. 308-318.

Wan Ngah, W.S., Ab Ghani, S., Kamari, A. (2004). **Adsorption Behaviour of Fe(II) and Fe(III) Ions in Aqueous Solution on Chitosan and Cross-Linked Chitosan Beads.** School of Chemical Sciences, University Saints Malasya.

APÉNDICE

APÉNDICE A. Obtención de Quitosana.

APÉNDICE B. Tablas de datos del diseño de Experimento y Resultados Experimentales

APÉNDICE C. Metodología de análisis.

APÉNDICE D. Resultados de análisis Físicos y Químicos

APÉNDICE A. Obtención de quitosana.

APÉNDICE A.1 Flujograma de Obtención de Quitosana.

APÉNDICE A.1 Flujograma para la Obtención de Quitosana.

La obtención de la quitosana se realizó de acuerdo a los pasos siguientes: desproteínización, desmineralización y desacetilación. En la figura 1 se observa el flujograma de obtención de la quitosana.

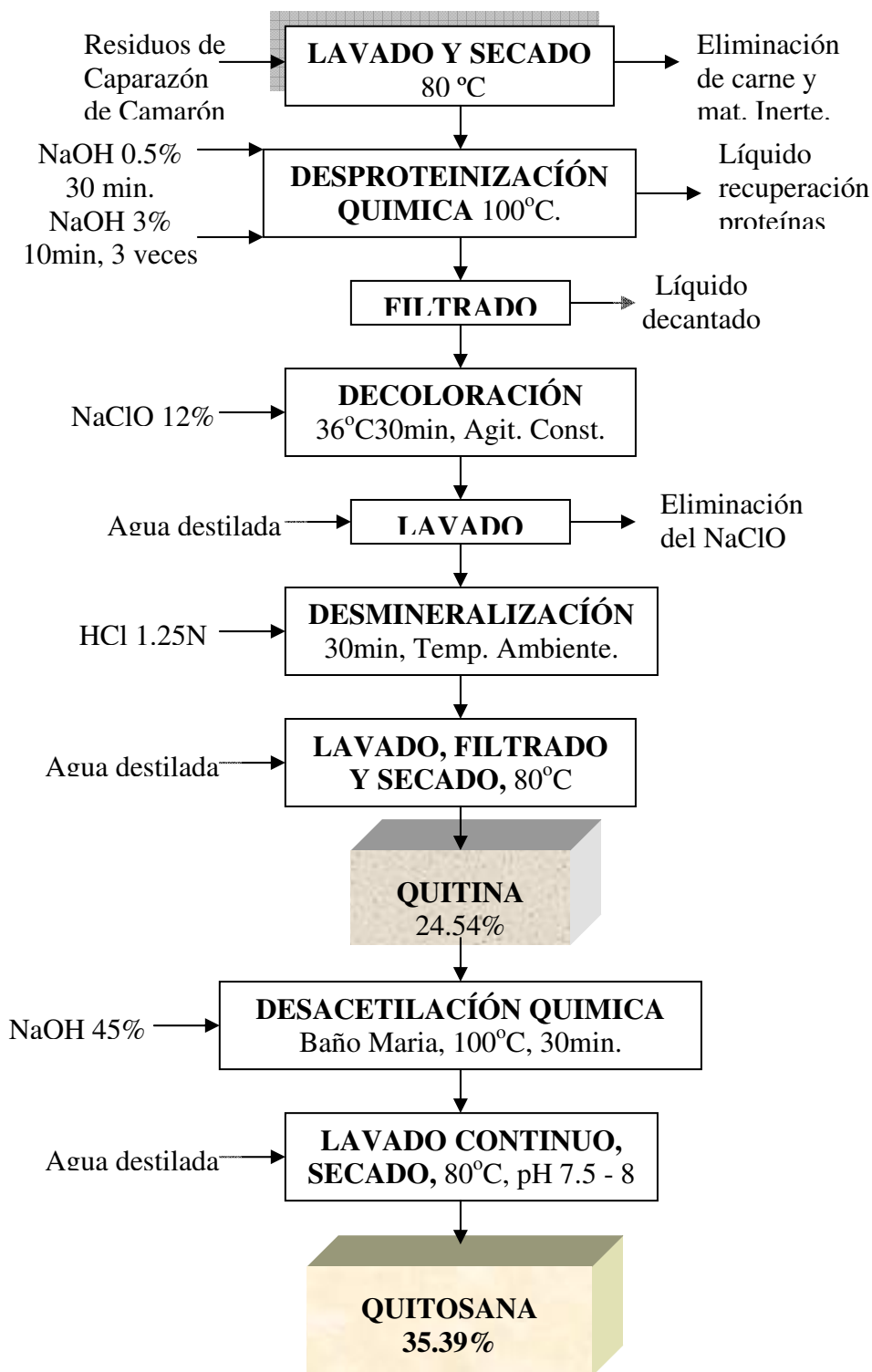


Figura A.1: Flujograma para la obtención de la quitosana a partir de residuos de caparazón del camarón.

APÉNDICE B. Tablas de datos del diseño de experimento y Resultados Experimentales.

APÉNDICE B.1 Tabla de Resumen del Diseño de Experimento.

APÉNDICE B.2 Tablas del Diseño de Experimento y Resultados Experimentales para el Fe, Cu y Zn.

APÉNDICE B. Tablas de Datos del Diseño de Experimento y Resultados Experimentales.

APÉNDICE B.1 Tabla de Resumen del Diseño de Experimentos.

Tabla B.1.1 Resumen del diseño de experimento.

Metal	Número de factor experimental	Número de repuesta	Grado de libertad
Fe	1	1	4
Cu	3	1	34
Zn	3	1	46

APÉNDICE B.2 Tablas del Diseño de Experimento y Resultados Experimentales para el Fe, Cu y Zn.

Tablas B.2.1 Diseño de Experimento y resultados experimentales de la adsorción Hierro (III) en quitosana.

Exp.	C_o (mg/l)	pH	Tiempo (min.)	C_{eq} (mg/l)
1	0.5	4	60	0.08
2	0.5	4	60	0.08
3	1	4	60	0.32
4	1	4	60	0.31
5	3	4	60	1.30
6	3	4	60	1.60
7	5	4	60	3.37
8	5	4	60	3.47

Tablas B.2.2 Diseño de experimento y resultados experimentales de la adsorción Cobre (II) en quitosana.

Exp.	C_o (mg/l)	pH	Tiempo (min.)	C_{eq} (mg/l)
1	25	4	30	0.22
2	25	4	30	0.57
3	25	4	60	0.38
4	25	4	60	0.30
5	25	6	30	0.18
6	25	6	30	0.22
7	25	6	60	0.00
8	25	6	60	0.00
9	50	4	30	0.72
10	50	4	30	0.93
11	50	4	60	0.76
12	50	4	60	0.83
13	50	6	30	0.62
14	50	6	30	0.65

15	50	6	60	0.49
16	50	6	60	0.45
17	75	4	30	0.92
18	75	4	30	0.98
19	75	4	60	1.00
20	75	4	60	0.88
21	75	6	30	0.79
22	75	6	30	0.74
23	75	6	60	0.67
24	75	6	60	0.54
25	100	4	30	1.39
26	100	4	30	1.51
27	100	4	60	1.38
28	100	4	60	1.05
29	100	6	30	5.38
30	100	6	30	5.79
31	100	6	60	2.72
32	100	6	60	2.51
33	250	4	30	63.28
34	250	4	30	58.48
35	250	4	60	55.14
36	250	4	60	47.29
37	250	6	30	35.71
38	250	6	30	40.71
39	250	6	60	24.49
40	250	6	60	25.53
41	500	4	30	182.46
42	500	4	30	178.24
43	500	4	60	139.60
44	500	4	60	146.19
45	500	6	30	149.94
46	500	6	30	145.27
47	500	6	60	112.01
48	500	6	60	112.18
49	750	4	30	428.69
50	750	4	30	415.75
51	750	4	60	388.91
52	750	4	60	384.41
53	750	6	30	386.67
54	750	6	30	433.18
55	750	6	60	365.44
56	750	6	60	374.30

Tablas B.2.3 Análisis de varianza para el Cu. Al 95% para la capacidad de adsorción- Suma de cuadrado tipo III.

Fuente	Suma de cuadrado	GL	Cuadrado	Radio-F	Valor-P
--------	------------------	----	----------	---------	---------

Principales efectos					
A:pH	27.1368	1	27.1368	0.03	0.8551
B:Tiempo	43.7625	1	43.7625	0.05	0.8166
Interacciones					
AB	0.116358	1	0.116358	0.00	0.9905
Residual	19107.5	24	796.147		
Total (corrido)	19178.5	27			

Tablas B.2.4 Prueba de rango múltiple del Cu para la capacidad de adsorción por pH.

Método: 95% LSD				
pH	Conteo	Promedio LS	Grupo homogéneos	
4	14	32.1271	X	
6	14	34.0961	X	
Contraste			Diferencia	+/- Limite
4 - 6			-1.96893	22.0109

Tablas B.2.5 Prueba de rango múltiple del Cu para la capacidad de adsorción por tiempo.

Método: 95% LSD				
Tiempo	Conteo	Promedio LS	Grupo homogéneos	
30	14	31.8614	X	
60	14	34.3618	X	
Contraste			Diferencia	+/- Limite
30 - 60			-2.50036	22.0109

* Significancia estadística.

Tablas B.2.6 Diseño de experimento y resultados experimentales de la adsorción de Zinc (II) en quitosana

Exp.	C_o (mg/l)	pH	Tiempo (min.)	C_{eq} (mg/l)
1	50	4	30	1.39
2	50	4	30	1.34
3	50	4	60	0.65
4	50	4	60	0.67
5	50	5	30	1.41
6	50	5	30	1.95
7	50	5	60	0.90
8	50	5	60	0.80
9	50	6	30	1.54
10	50	6	30	1.67
11	50	6	60	1.21

12	50	6	60	0.77
13	75	4	30	5.41
14	75	4	30	5.22
15	75	4	60	2.67
16	75	4	60	1.99
17	75	5	30	4.45
18	75	5	30	5.00
19	75	5	60	2.59
20	75	5	60	2.54
21	75	6	30	3.96
22	75	6	30	2.83
23	75	6	60	1.38
24	75	6	60	1.30
25	100	4	30	13.84
26	100	4	30	12.51
27	100	4	60	6.63
28	100	4	60	6.52
29	100	5	30	10.57
30	100	5	30	10.70
31	100	5	60	7.19
32	100	5	60	7.09
33	100	6	30	13.07
34	100	6	30	11.26
35	100	6	60	3.44
36	100	6	60	4.24
37	250	4	30	81.38
38	250	4	30	77.61
39	250	4	60	65.06
40	250	4	60	66.25
41	250	5	30	75.86
42	250	5	30	83.41
43	250	5	60	62.77
44	250	5	60	68.06
45	250	6	30	89.53
46	250	6	30	91.99
47	250	6	60	79.63
48	250	6	60	72.38
49	500	4	30	212.25
50	500	4	30	216.99
51	500	4	60	200.83
52	500	4	60	198.68
53	500	5	30	218.03
54	500	5	30	225.88
55	500	5	60	202.83
56	500	5	60	211.27
57	500	6	30	271.70
58	500	6	30	278.98
59	500	6	60	258.79

60	500	6	60	240.29
61	750	4	30	445.97
62	750	4	30	450.05
63	750	4	60	436.05
64	750	4	60	433.41
65	750	5	30	449.35
66	750	5	30	459.88
67	750	5	60	443.01
68	750	5	60	444.44
69	750	6	30	519.66
70	750	6	30	524.63
71	750	6	60	493.49
72	750	6	60	487.53

Tablas B.2.7 Análisis de varianza para el Zn. Al 95% para la capacidad de adsorción- Suma de cuadrado tipo III.

Fuente	Suma de cuadrado	GL	Cuadrado	Radio-F	Valor-P
Principales efectos					
A:pH	131.316	2	65.6579	0.15	0.8598
B:Tiempo	36.7842	1	36.7842	0.09	0.7726
Interacciones					
AB	2.5854	2	1.2927	0.00	0.9970
Residual	12976.4	30	432.548		
Total (corrido)	13147.1	35			

Tablas B.2.8 Prueba de rango múltiple del Zn para la capacidad de adsorción por pH.

Método: 95% LSD			
pH	Conteo	Promedio LS	Grupo homogéneos
6	12	28.7058	X
5	12	32.5008	X
4	12	32.9725	X
Contraste		Diferencia	+/- Limite
4 - 5		0.47667	17.3403

4 - 6	4.26667	17.3403
5 - 6	3.795	17.3403

Tablas B.2.9 Prueba de rango múltiple del Zn para la capacidad de adsorción por tiempo.

Método: 95% LSD				
Tiempo	Conteo	Promedio LS	Grupo homogéneos	
30	18	30.3822	X	
60	18	32.4039	X	
Contraste			Diferencia	+/- Limite
30 - 60			-2.02167	14.1583

* Significancia estadística.

APÉNDICE C. Metodología de Análisis.

APÉNDICE C-1 Método Analítico para determinar Propiedades Físicas de las Colas Cianuradas.

APÉNDICE C.2 Método Analítico para determinar Propiedades Químicas de las Colas Cianuradas.

APÉNDICE C. Metodología de Análisis.

APÉNDICE C.1 Método Analítico para determinar Propiedades Físicas de las Colas Cianuradas.

APÉNDICE C.1.1 pH, Temperatura y Potencial Redox.

1. Discusión general.

a) *Principio:* Se mide el pH de una solución y también la capacidad oxidativa y reductora de la sustancia.

2. Aparatos.

a) pHmetro 330i “WTW” es medida en el momento en que la muestra es tomada.

3. Procedimiento.

- a) Presionar el botón on/off una ves.
- b) Enjuagar con agua destilada el electrodo y seque bien.
- c) Introduzca el electrodo dentro del contenedor de muestra, asegurado que esté bien sumergido y presione **RUN/ENTER**, para leer el pH y la temperatura.
- d) Presione **M** para cambiar el modo de lectura de Potencial Redox.
- e) Presione **RUN/ENTER**, para leer Potencial Redox.
- f) Enjuague el electrodo completamente y seque.

APÉNDICE C.1.2 Sólidos Suspendedos Totales: Método de Sólidos Secados a 103-105°C.

1. Discusión general.

a) *Principio:* La muestra bien mezclada se evapora en un recipiente de porcelana y se seca al peso constante en un horno a 103-105°C. El aumento en el excedente que del plato vacío representa los sólidos.

b) *Interferencias:* Dados que las colas contienen especie moderadas y altamente solubles, concentraciones elevadas de metales formadores de complejos iónicos y con el cianuro, puede requerir una sequedad prolongada, desecación apropiada y pesar rápido.

2. Aparatos y Materiales.

- a) Cápsula de porcelana para la evaporación.
- b) Mufla con una temperatura de 550 °C.
- c) Baño de vapor.
- d) Desecador, que contenga un indicador del color de la concentración de la humedad o de un indicador instrumental.
- e) Horno de secado a una temperatura de 103-105 °C.
- f) Balanza analítica.

- g) Agitador magnético.
- h) Pipeta de borde ancho.
- i) Cilindro graduado.
- j) Beaker de forma baja.

3. Reactivos.

- a) Muestra de colas a analizar.

4. Procedimiento.

a) *Preparación de la cápsula de evaporación:* Si se van los sólidos volátiles a ser medidos encienda la cápsula de evaporación limpia en 550°C por una hora en un horno de mufla. Si solamente se van los sólidos totales a ser medidos, caliente el plato limpio a 103-105°C por una hora y el plato fresco en desecador hasta que está necesitado. Pese inmediatamente ante de uso.

b) *Análisis de la muestra:* Elija un volumen de muestra que rinda un residuo entre 2.5 y 200 ml. Mida con una pipeta un volumen medido de la muestra bien mezclada, se depositara en un plato prepesado. Para la muestra homogénea, mida con una pipeta del punto medio aproximado del envase pero no en el vórtice. Elija una media profundidad del punto y a mitad de la distancia entre la pared y el vórtice. Revolver la muestra con el agitador magnético durante transferencia. En caso de ser necesario, agregue las porciones sucesivas de la muestra al mismo plato después de la evaporación. Al evaporar en un horno de sequía, con una temperatura de aproximadamente 2°C. Seque la muestra evaporada por lo menos durante una hora en el horno a 103-105°C, refresque el plato en el desecador para balancear la temperatura y pese. Repita éste paso, hasta que se obtenga un peso constante o hasta que el cambio del peso es monos de el 4% del peso anterior. Al pesar la muestra secada, esté atento cambiar en el peso debido a la exposición del aire y/o a la degradación de la muestra. Analice por lo menos el 10% de

todas las muestras en duplicado. Las determinaciones duplicadas deben convertir dentro del 5% de su peso medio.

5. Cálculos.

$$\text{Mg sólidos suspendidos totales /L} = \frac{(W_{C+St} - W_{Capsula}) \times 1000}{\text{volumen muestra, ml}}$$

Donde:

W_{C+st} = es el peso de residuo secado + el plato de porcelana.

$W_{Cápsula}$ = peso del plato de porcelana.

APÉNDICE C.2 Método Analítico para determinar Propiedades Químicas de las Colas Cianuradas.

APÉNDICE C.2 Determinación de Arsénico y Mercurio por Generación de Hidruros en soluciones de relaves cianurados.

1. Discusión General.

- a) *Principio:* El método de generación de vapor incrementa la sensibilidad en la técnica de adsorción atómica para el arsénico, mercurio y metales en forma de hidruros, necesitando monitoreo a nivel de ultra-traza. El método de borohidruro de sodio (NaBH_4), hace reaccionar al elemento a analizar en una solución ácida para formar hidruros gaseosos.
- b) *Interferencias:* El yoduro de potasio (KI), interferirá fuertemente con la formación del hidruro para algunos elementos como selenio. En la ejecución de un análisis que implica ambos arsénico y el selenio, él puede ser preferible oxidar todo el As^{III} como As^{V} usando el HNO_3 mas bien que con la reacción de la reducción de KI. Esto reducirá como sensibilidad por aproximadamente el 50%. El cuidado se debe tomar para mantener todo el selenio como Se^{IV} . La muestra acuosa sabida para contener solamente As^{III} no necesita ser acidificadas.

2. Aparatos y Materiales.

- a) Equipo de adsorción atómica marca GBC, modelo 932 plus.
- b) Generador de hidruros marca GBC, modelo HG3000.
- c) 4 balones de 50 ml para estándares y muestras.

3. Reactivos.

- a) *Solución de NaBH_4* : Para 500 ml de solución, disuelva 3 g de NaBH_4 pulverizado y 3 g de NaOH en agua des-ionizada, haga hasta 500 ml y filtre la solución en el reactivo del borohidruro HG3000 botella (2).
- b) *Ácido clorhídrico 3M*: 500 ml de HCl 3M.
- c) *1000 mg/L de Mercurio*: Solución estándar de Nitrato de Mercurio.
- d) *1000 mg/L de Arsénico*: Solución estándar de ácido Arsénico.

4. Procedimiento.

- a) *Preparación de muestra para la determinación de Arsénico*: La eficiencia del proceso de generación de arsénico del hidruro (ASH_3) depende fuertemente el estado de la valencia. Acidifique la muestra con HCl concentrado para dar una solución del 20% v/v (muela aproximadamente 2) y para disolver el suficiente grado analítico KI el reactivo para dar una solución de aproximadamente 200 mg/L. Espere cerca de una hora para que la reacción sea terminada. La reacción puede ser apresurada para arriba calentando las soluciones alrededor de los 80°C por 10 minutos.
- b) *Preparación de la muestra para la determinación de Mercurio*: La sensibilidad y la reproducibilidad de las determinaciones del mercurio se mejoran si las muestra se acidifica con HCl concentrado por lo menos una solución del 30% v/v. Para las concentraciones acerque al límite de detección useⁱ Aristarⁱ grado HCl para reducir al mínimo la absorbancia en el blanco.

En la tabla C.1 se representan las condiciones que se debe cumplir en el equipo de Absorción Atómica para una correcta operación.

Tabla C.1: Condiciones de Operación.

Parámetro	Arsénico	Mercurio
Longitud de onda	193.7 nm	253.7 nm
Bandpass	1.0 nm (HCl* estándar) 2.0 nm (lámpara súper fotón)	0.5 nm
Corriente de lámpara	8.0 mA (HCl* estándar) 25.0 mA (lámpara súper fotón)	4.0 mA
Condiciones de lámpara	Llama magra del estándar para el análisis del hidruro.	SIN LLAMA, el mercurio es determinado usando la técnica de vapor frío
Manual	Combustible 1.2 a 1.3 L/min Aire ninguna alza agregada	
Ajuste HG3000	Rango optimo de temperatura 800-1000°C	

* Holow Cathode lamp

APÉNDICE C.2.2 Determinación de metales por Espectrometría de Absorción Atómica con Llama.

Todas las soluciones fueron preparadas con mucho cuidado, utilizando los equipos y utensilios de laboratorio adecuado y bien lavado con ácidos minerales y agua des-ionizada, para evitar la contaminación de los materiales y la alteración de los resultados que se pretenden obtener.

1. Discusión general.

- a) *Principio:* Luz, a la longitud de onda de resonancia, es enfocada sobre la llama, que contiene átomo al estado fundamental. La intensidad inicial de la luz es disminuida en una cantidad determinada por la concentración de los átomos en la llama. Luego la luz es dirigida sobre el detector donde se mide la intensidad disminuida.

La absorbancia es el término más conveniente para caracterizar la absorción de luz, pues guarda relación linear con la concentración. Cuando la absorbancia de soluciones patrón conteniendo concentraciones conocidas del analito se miden y se grafican los resultados de la absorbancia con respecto a la concentración, se establece una relación de calibración. Posteriormente se puede medir la absorbancia de soluciones de concentración desconocida y su concentración directamente de la curva de calibración.

- b) *Interferencias:* las interferencias dependerán del tipo de metal que se esta analizando, estas pueden cambiar las respuesta del análisis produciendo un error o a veces es por causa de otro metal presente en la muestra.

2. Aparatos y Materiales.

- a) Equipo de adsorción atómica marca GBC, modelo 932 plus.
b) Balones de 50 ml, que contendrán las muestras a analizar y los estándares.

3. Reactivos.

- a) *Agua des-ionizada.*
- b) *1000 mg/L Al^{+} :* Solución estándar de nitrato de aluminio do nítrico ($Al(NO_3)_2$).
- c) *1000 mg/L Ca^{+} :* Solución estándar de nitrato de aluminio do nítrico ($Ca(NO_3)_2$).
- d) *1000 mg/L MgO :* Solución estándar de nitrato de aluminio do nítrico ($Mg(NO_3)_2$).
- e) *1000 mg/L Mn_2O_3 :* Solución estándar de nitrato de aluminio do nítrico ($Mn(NO_3)_2$).
- f) *1000 mg/L Pb^{+} :* Solución estándar de nitrato de plomo ($Pb(NO_3)_2$).
- g) *1000 mg/L Na^{+} :* Solución estándar de sodio $NaNO_3$.
- h) *1000 mg/L K^{+} :* Solución estándar de nitrato de potasio KNO_3 .
- i) *1000 mg/L Fe^{3+} :* solución estándar de nitrato de hierro ($Fe(NO_3)_3$).
- j) *1000 mg/L Cu^{2+} :* solución estándar de nitrato de cobre ($Cu(NO_3)_2$).
- k) *1000 mg/L Zn^{2+} :* solución estándar de nitrato de zinc ($Zn(NO_3)_2$).

4. Procedimiento.

Para cada análisis se deben cumplir con las condiciones de operación que se presentan en la tabla C.2.

APÉNDICE D. Resultados de análisis físicos y Químicos

APÉNDICE D.1 Resultados de los Porcentajes al Caparazón y de la Quitosana.

APÉNDICE D.2 Resultados de la Caracterización físicos-químicos de las colas cianuradas

APÉNDICE D.3 Mapa de la ubicación de la Presa Santa Rosa y punto de muestreo.

APÉNDICE D. Resultados de análisis físicos y Químicos.**APÉNDICE D.1 Resultados de los Porcentajes al Caparazón y de la Quitosana.****Tabla D.1.1 Porcentaje de quitina presente en los caparazones de camarón.**

Muestra	Masa Caparazón (g)	Masa Quitina (g)	% Quitina	Promedio
1	40.0829	10.7607	26.85	24.54
2	40.0797	12.1694	30.36	
3	40.0019	6.5654	16.41	

Tabla D.1.2 Porcentaje de quitosana presente en la quitina sintetizada

Muestra	Masa Quitina (g)	Masa Quitosana (g)	% Quitosana	Promedio
1	10.0007	1.8833	28.83	35.39
2	10.0006	3.5666	35.66	
3	10.0012	4.1690	41.68	

Tabla D.1.3 Porcentaje proteínas presente en los caparazones de camarón

Muestra	Masa Caparazón (g)	Masa proteínas (g)	% proteínas	Promedio
1	40.0829	3.2282	8.05	8.17

2	40.0797	3.4313	8.56	
3	40.0019	3.1562	7.89	

Tabla D.1.4 Porcentaje de cenizas presente en el caparazón de camarón

Muestra	Masa Caparazón (g)	Masa cenizas (g)	% cenizas	Promedio
1	0.5004	0.1664	33.25	33.65
2	0.5010	0.1732	34.57	
3	0.5000	0.1657	33.14	

APÉNDICE D.2 Resultados de la Caracterización físicos-químicos de las colas Cianuradas.

Tabla D.2.1 Resultados de análisis in situ.

Lugar	Muestra	pH	Temp. (°C)	Potencial redox (mV)
Descarga	1	8.98	30	-157.5
	2	9.02	34.1	-174.2
Pila	1	7.40	33.5	-41.5
	2	8.06	29.7	-72.6

Tabla D.2.2 Resultados de determinación de sólidos suspendidos totales.

Lugar	Muestra	W _{cápsula} (g)	W _{c+st} (g)	W _{st} (g)	Sólidos Susp.Tot. (mg/L)	Promedio (mg/L)
Descarga	1	87.7923	87.8610	0.0687	1374	1162
	2	92.7268	92.7916	0.0648	1296	
Pila	1	98.5003	98.5478	0.0475	950	991
	2	88.0356	88.0872	0.0516	1032	

* Volumen = 50 ml

Tabla D.2.3 Resultados de análisis de iones metálicos por Absorción Atómica.

Metal	No. Muestra	Descarga	Promedio	Pila	Promedio
Aluminio (mg/L)	1	0.13	1.85	0.06	1.51
	2	3.52		2.97	
Calcio (mg/L)	1	227.79	234.33	120.22	141.96
	2	240.86		163.70	
Magnesio (mg/L)	1	0.15	0.21	1.61	1.39
	2	0.27		1.18	
Manganeso (mg/L)	1	0.02	0.02	ND	ND
	2	ND		ND	
Plomo (mg/L)	1	ND	0.32	ND	0.11
	2	0.32		0.11	
Sodio (mg/L)	1	231.17	188.21	318.15	280.95
	2	145.25		243.75	
Potasio (mg/L)	1	21.56	24.55	31.40	33.13
	2	27.53		34.87	
Arsénico (mg/L)	1	38.59	34.73	68.11	60.70
	2	30.87		53.29	
Mercurio (mg/L)	1	35.10	35.42	1.79	1.70
	2	35.75		1.62	